



Allegato 2

**Studio per la riduzione degli NO_x, CO e COT
presso impianti ST20 ed ST40**

Stabilimento di Mantova



1. Sommario

2. Generalità	3
3. Premessa e scopo del documento.....	4
4. Descrizione delle emissioni oggetto dell'intervento	5
4.1. E666 – impianto ST20	5
4.2. E1101 ed E1103 – impianto ST40	6
5. Descrizione delle tecniche di abbattimento NOx disponibili.....	7
5.1. Processo SCR (Selective Catalytic Reduction).....	7
5.2. Processo SNCR (Selective Non Catalytic Reduction)	9
5.3. Confronto generale tra le tecnologie SCR e SNCR.....	13
6. Esecuzione di prove in campo con tecnologia SNCR	14
7. Modalità di riduzione emissioni CO e COT	16
8. Modalità di riduzione emissioni NOx.....	17
8.1. Sistema SNCR – applicazione impiantistica	17
8.2. Sistema SCR – applicazione impiantistica.....	17
8.3. Confronto sistemi SNCR e SCR – Consumi energetici ed impatto ambientale.....	18
9. Autorizzazioni necessarie per la realizzazione	22
10. Cronoprogramma	22



versalis

stabilimento di mantova

2. Generalità

Denominazione dell'impianto Versalis spa - Stabilimento di Mantova

Indirizzo dello stabilimento Via Taliercio 14, 46100 Mantova

Sede legale Piazza Boldrini 1, 20097 San Donato Milanese (MI)

A.1 Gestore dell'impianto

Nome e cognome Marco Riva

Indirizzo Via Taliercio 14, 46100 Mantova

Recapiti telefonici 0376/305600

e-mail direzione_mnpec.versalis.eni.com

A.2 Referente IPPC

Nome e cognome Domenico Iaconetta

Indirizzo Via Taliercio 14, 46100 Mantova

Recapiti telefonici 0376/305614

e-mail domenico.iaconetta@versalis.eni.com



3. Premessa e scopo del documento

Lo stabilimento Versalis di Mantova risulta soggetto ad Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA) in quanto le attività svolte rientrano in categoria 4.1 dell'Allegato VIII della Parte Seconda del D.Lgs. 152/06 e s.m.i.

Il decreto AIA n. 506 del 1/12/2021 pubblicato in Gazzetta Ufficiale n° 294 del 11/12/2021, riesame del decreto dell'autorizzazione integrata ambientale (AIA) rilasciata con provvedimento n. DVA-DEC-2011-520 del 16 settembre 2011, come modificato dal D.M. n. 184 del 11/05/2022 di riesame parziale, prevede la seguente prescrizione riguardante le emissioni puntuali dei forni degli impianti di produzione stirene monomero ST20 e ST40:

Prescrizione n° 14 – Relativamente alle emissioni gassose E666, E1101, E1103 connesse ai forni di processo delle linee di produzione dello stirene ST20 e ST40, i nuovi VLE prescritti per CO e COT dovranno essere rispettati entro 18 mesi dall'emanazione del presente provvedimento, nelle more dovranno esser rispettati i valori precedentemente prescritti, pari a 20 mg/Nm³. Al fine di conseguire un'ulteriore riduzione delle emissioni di NOx, entro 12 mesi dall'emanazione del presente provvedimento il Gestore dovrà presentare all'Autorità competente uno studio volto a fornire un'analisi dettagliata della riduzione di tale inquinante conseguibile mediante l'adozione delle tecniche secondarie (ad es. SCR, SNCR) previste dalla BAT 4 di cui alla D.E. 2017/2117 tenendo conto degli impatti emissivi connessi all'approvvigionamento e all'utilizzo dei reagenti necessari (ammoniaca/urea). Lo studio è inviato all'Autorità Competente per valutazione ed eventuale riesame del relativo quadro emissivo.

I valori limite di emissione (VLE) prescritti per NOx, CO e COT risultano:

- NOx: attuale VLE pari a 150 mg/Nm³, da diminuire quanto tecnicamente possibile
- CO: attuale VLE pari a 20 mg/Nm³, da diminuire a 10 mg/Nm³
- COT: attuale VLE pari a 20 mg/Nm³, da diminuire a 10 mg/Nm³

Lo studio in oggetto è finalizzato a descrivere la soluzione tecnicamente percorribile individuata al fine di poter ottemperare alla prescrizione richiesta.

Il presente documento illustra, inoltre, le autorizzazioni necessarie alla realizzazione del progetto presentato ed un cronoprogramma preliminare delle attività.



4. Descrizione delle emissioni oggetto dell'intervento

4.1. E666 – impianto ST20

L'emissione E666, di cui la Tabella 1 riepiloga i limiti attualmente autorizzati, viene generata dai forni dell'impianto di produzione stirene monomero ST20, ubicato in zona IX dello Stabilimento di Mantova.

Camino o condotta	Unità di provenienza	Portata (Nm³/h)	Modalità di determinazione (M/C/S)	Inquinante	Limite di emissione in concentrazione (mg/Nm³)				Concentrazione misurata rappresentativa	Limite di emissione in flusso di massa per inquinante (es. t/a, kg/mese, kg/h)	Flusso di massa misurato/ calcolato rappresentativo (es. t/a, kg/mese, kg/h)	
					Misura in continuo		Misura discontinua					% O₂
					dato misurato	base temporale m/g/h	dato misurato	Frequenza				
E666	ST20	99.445,00	S	NO _x	150	h	150	trimestrale	(1)	150,00	(1)	14,917
				polveri	-	-	5		(1)	5,00	(1)	0,497
				CO	-	-	20		(1)	20,00	(1)	1,989
				benzene	-	-	1		(1)	1,00	(1)	0,099
				COT	-	-	20		(1)	20,00	(1)	1,989

Tabella 1: E666 - Limiti autorizzati in vigore fino al giorno 11/06/2023

L'impianto ST20 produce stirene monomero utilizzando benzene ed etilene come materie prime. Il processo comporta la produzione di etilbenzene come prodotto intermedio di reazione. Successivamente l'etilbenzene viene convertito in stirene monomero tramite deidrogenazione dell'etilbenzene.

Il camino comune dei forni di processo B101, B201, B2201 dell'impianto ST20 rappresenta il punto di emissione E666.

All'interno del forno B101 avviene il riscaldamento di olio diatermico, il cui compito è quello di fornire il calore necessario per la distillazione dell'etilbenzene nei ribollitori delle colonne.

I forni B201 e B2201 sono utilizzati per surriscaldare la corrente di vapore della sezione deidrogenazione.

I fumi uscenti dal forno B2201 sono convogliati nella camera di combustione del forno B201.

Sul collettore dell'aria comburente alimentata ai forni, a valle del sistema di preriscaldamento aria, è convogliata la corrente degli sfiati di processo dell'impianto ST20, contenenti tracce di idrocarburi aromatici, che vengono pertanto inviati a termodistruzione. Il collettore che raccoglie gli sfiati è mantenuto in vuoto mediante ventilatore, ed è provvisto di guardia idraulica per evitare ritorni di fiamma dai forni. I fumi dei forni citati sono convogliati, mediante apposito ventilatore, ad un unico camino.

In caso di fermata dei forni, gli sfiati vengono convogliati all'analogo sistema del reparto ST40.



versalis

stabilimento di mantova

4.2. E1101 ed E1103 – impianto ST40

Le emissioni E1101 ed E1103, di cui la Tabella 2 riepiloga i limiti attualmente autorizzati, vengono generate dai forni dell'impianto di produzione stirene monomero ST40, ubicato in zona XV dello Stabilimento di Mantova.

Camino o condotta	Unità di provenienza	Portata (Nm³/h)	Modalità di determinazione (M/C/S)	Inquinante	Limite di emissione in concentrazione (mg/Nm³)			Concentrazione misurata rappresentativa		Flusso di massa misurato/calcolato rappresentativo (es. t/a, kg/mese, kg/h)	
					Misura discontinua			% O₂	(mg/Nm³)		% O₂
					dato misurato	Frequenza					
E1101	ST40	16.000,00	S	NOx	150	trimestrale	(1)	150,00	(1)	2,400	
				polveri	5		(1)	5,00	(1)	0,080	
				CO	20		(1)	20,00	(1)	0,320	
				benzene	1		(1)	1,00	(1)	0,016	
				COT	20		(1)	20,00	(1)	0,320	
E1103	ST40	40.000,00	S	NOx	150	trimestrale	(1)	150,00	(1)	6,000	
				polveri	5		(1)	5,00	(1)	0,200	
				CO	20		(1)	20,00	(1)	0,800	
				benzene	1		(1)	1,00	(1)	0,040	
				COT	20		(1)	20,00	(1)	0,800	

Tabella 2: E1101 ed E1103 - Limiti autorizzati in vigore fino al giorno 11/06/2023

L'impianto ST40 produce stirene monomero utilizzando benzene ed etilene come materie prime. Il processo comporta la produzione di etilbenzene come prodotto intermedio di reazione. Successivamente l'etilbenzene viene convertito in stirene monomero tramite deidrogenazione dell'etilbenzene.

Il camino del forno di processo B151 dell'impianto ST40 rappresenta il punto di emissione E1101.

B151 opera al riscaldamento di olio diatermico, la cui funzione è quella di fornire il calore necessario per la distillazione dell'etilbenzene nei ribollitori delle colonne.

Il camino del forno di processo B401 dell'impianto ST40 rappresenta il punto di emissione E1103.

B401 è un forno del tipo "a cattedrale" a doppia camera. Entrambe le semicamere sono utilizzate per surriscaldare la corrente di vapore della sezione deidrogenazione.

I forni B151 e B401 sono adibiti a ricevere le correnti degli sfiati di processo dell'impianto ST40, contenenti tracce di idrocarburi aromatici, che vengono pertanto inviati a termodistruzione.

In caso di fermata di entrambi i forni, gli sfiati vengono convogliati all'analogo sistema del reparto ST20.

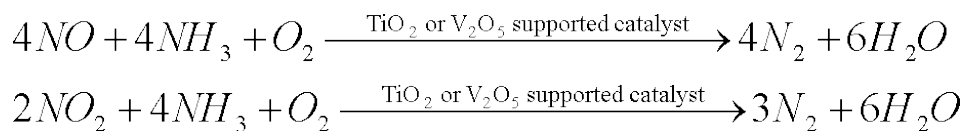


5. Descrizione delle tecniche di abbattimento NOx disponibili

5.1. Processo SCR (Selective Catalytic Reduction)

Il processo DeNOx-SCR è basato sulla riduzione di ammoniaca o urea su un letto di catalizzatore costituito generalmente da ossido di titanio e vanadio, sul quale gli ossidi di azoto reagiscono per formare azoto elementare e vapore acqueo.

L'abbattimento degli ossidi di azoto avviene nel catalizzatore, ad una temperatura di circa 200-400 °C, per effetto della reazione tra NOx e NH₃. Le reazioni in gioco sono le seguenti:



L'ossigeno necessario è contenuto nei fumi in quantità sufficiente in quanto è sempre di molto superiore al 2 % minimo richiesto dalla reazione di ossido-riduzione.

Il grado di rimozione di NOx dipende dal catalizzatore utilizzato: ad elevati rapporti di NH₃/NOx può essere ottenuta un'elevata efficienza, ma contemporaneamente la quantità di ammoniaca inutilizzata e dispersa nei fumi puliti aumenta considerevolmente.

Un aspetto molto importante da tenere in considerazione durante la reazione è quello relativo alle concentrazioni di SO₂ eventualmente presenti nei fumi che possono essere parzialmente convertite in SO₃ per effetto del catalizzatore.

L'eccesso di ammoniaca ("ammonia slip") dovrebbe essere il più basso possibile, al fine di evitare il rischio che questa sostanza possa reagire con l'SO₃ presente nei fumi durante il raffreddamento, ed evitare quindi la possibile formazione di incrostazioni e la corrosione delle superfici a causa della formazione di bisolfato di ammonio.

La minima temperatura al di sotto della quale non viene attivata l'iniezione di ammoniaca (tipicamente nelle fasi di avvio e fermata), è determinata dal massimo contenuto di SOx dei fumi, in quanto a basse temperature la formazione di sali causa il progressivo degrado del catalizzatore.

Generalmente la temperatura minima per il dosaggio di ammoniaca è superiore a 100 °C, quella di esercizio è pari a circa 200 °C ed evita la formazione di bisolfato d'ammonio anche in eventuali zone fredde dette "cold spot", tuttavia per ogni specifico caso è raccomandabile valutare la minima temperatura da adottare per evitare il degrado del catalizzatore.

Si segnala comunque che, per il caso specifico oggetto di studio, le concentrazioni di SO₂ nei fumi sono pressoché nulle.



La progettazione della zona del reattore dove alloggia il catalizzatore dipende, oltre che dalla portata fumi effettiva che transita sul letto, da una serie di parametri, quali ad esempio le modalità di fabbricazione e la composizione chimica del catalizzatore, la temperatura, il rapporto molecolare NH_3/NO_x e l'omogeneità di distribuzione dell'ammoniaca nel flusso dei gas combusti.

Le temperature di regime dei catalizzatori sono tipicamente tra i 200 e i 400°C, a seconda del tipo di impianto. La concentrazione necessaria di NH_3 , riferita alla concentrazione di NO_x a monte del catalizzatore, è proporzionale al grado di conversione richiesto di NO_x . È comunque inevitabile una piccola emissione di NH_3 all'uscita del reattore ("slip" di ammoniaca).

Se i gas combusti sono perfettamente miscelati e l'aggiunta di NH_3 è esattamente rapportata alla concentrazione di NO_x , si possono anche raggiungere gradi di conversione di NO_x superiori al 90%.

Il catalizzatore è costituito da un supporto poroso ceramico realizzato con fibre rinforzate di TiO_2 . Il supporto è impregnato in modo omogeneo da materiali cataliticamente attivi come WO_3 e V_2O_5 .

I catalizzatori, oltre che strutturati, possono essere in forma di pellet di piccole dimensioni. Il volume necessario dipende dalle caratteristiche del catalizzatore stesso, in particolare dalle sue caratteristiche di attività e dalle condizioni di funzionamento dell'impianto, come il volume di fumi, la necessaria riduzione degli NO_x , la composizione del gas, la temperatura dei fumi e la presenza di potenziali veleni.

La vita media di un catalizzatore può variare (è bene tuttavia ipotizzare una vita media non superiore a 5 anni) in funzione di diversi fattori specifici per la tipologia di impianto, come ad esempio il tipo di apparecchiatura (reattore), le condizioni operative dell'impianto, la concentrazione di NO_x , il tasso di riduzione di NO_x che si vuole ottenere, il rapporto ammoniaca/urea e lo slip di ammoniaca nei fumi ammissibile.

I principali vantaggi di un processo SCR sono rappresentati dai seguenti aspetti:

- il processo SCR può essere usato per molti combustibili in grandi impianti di combustione (gas naturale, olio combustibile, gas di processo, carbone, etc.);
- la conversione di NO_x non produce inquinanti secondari;
- l'emissione di NO_x può essere ridotta anche del 90% con possibilità di ottenere concentrazioni residue molto basse a valle del catalizzatore;
- l'efficienza dell'SCR può essere incrementata con una regolazione continua del consumo di ammoniaca per ridurre gli effetti di slip di NH_3 e per aumentare la durata di catalizzatore.



Gli svantaggi nell'utilizzo di un processo SCR sono:

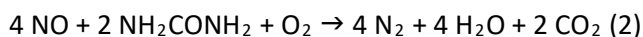
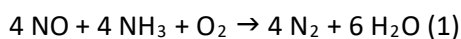
- complessità impiantistica: la sua installazione può essere difficile come operazione di revamping degli impianti esistenti. Oltre al catalizzatore è tipicamente necessario installare: un bruciatore/uno scambiatore fumi-fumi a monte del reattore, per il condizionamento dei gas alla temperatura di esercizio previsto e un ventilatore necessario a vincere le perdite di carico aggiuntive del sistema (relativamente ai condotti, al bruciatore/scambiatore e al reattore catalitico);
- slip di ammoniaca: ciò si verifica a causa di una reazione incompleta di NH_3 con NO_x , quando piccole quantità di NH_3 lasciano il reattore con i fumi. Questo effetto aumenta con il crescente rapporto NH_3/NO_x e con la diminuzione di attività del catalizzatore. Come già accennato, lo slip di ammoniaca può portare alla formazione di solfati di ammonio, che si deposita sotto forma di polveri su strutture a valle, come ad esempio il catalizzatore.

5.2. Processo SNCR (Selective Non Catalytic Reduction)

Il processo DeNO_x-SNCR consiste nell'insieme delle reazioni che, utilizzando un agente riducente e senza impiego di catalizzatori, porta alla trasformazione degli ossidi di azoto (NO_x) in azoto gassoso (N_2).

I prodotti derivati dai composti contenenti azoto e idrogeno possono essere generalmente utilizzati come agenti riducenti. I composti più comunemente usati sono l'ammoniaca e l'urea in soluzione acquosa a concentrazioni commercialmente disponibili (la soluzione ammoniacale ha generalmente titolo compreso tra il 20-25%, mentre la soluzione ureica tra il 33-45%).

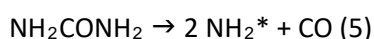
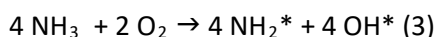
Nell'intervallo di temperature tra 800 °C e 1050 °C, sia l'ammoniaca che l'urea sono in grado di convertire gli NO_x presenti nei fumi provenienti da forni di processo, in azoto gassoso, vapore acqueo e CO_2 attraverso una riduzione radicalica, rappresentabile secondo le reazioni semplificate (1) e (2) di seguito riportate:



Nello specifico avviene quanto di seguito descritto in modo più completo nelle reazioni da (3) a (6).

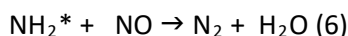
Nel primo step si ha la formazione dei radicali NH_2^* , sostanzialmente in due modi distinti:

- dalla reazione di ammoniaca con ossigeno o con i radicali OH^* , reazioni (3) e (4);
- dalla decomposizione termica dell'urea, reazione (5).





Successivamente, come descritto dalla reazione (6), i radicali NH_2^* prodotti dalle reazioni (3), (4) e (5), reagiscono con le molecole di monossido d'azoto. Si generano così, come prodotti finali, azoto gassoso e vapore acqueo.



A causa dell'elevata selettività del processo DeNOx, uno dei prerequisiti fondamentali per il successo del processo SNCR è il mantenimento delle temperature di reazione all'interno di un determinato intervallo. In particolare, utilizzando la soluzione ammoniacale come agente riducente, l'intervallo ottimale di temperatura è compreso tra i 900 e 1050 °C; utilizzando urea invece, la finestra di temperatura si abbassa di 50 - 100 °C.

L'auto-ossidazione dei radicali NH_2^* in azoto e vapore acqueo (6) diviene sensibilmente più rilevante a temperature elevate; infatti, la formazione di radicali NH_2^* diminuisce considerevolmente con l'abbassarsi delle temperature, causando un aumento dell'ammoniaca trascinata nei fumi ("slip").

Se la temperatura è più alta rispetto a quella dell'intervallo ottimale, l' NH_3 si ossida e si possono formare ulteriori ossidi di azoto, provocando un aumento delle emissioni di NOx.

Pertanto, è estremamente importante operare nel range di temperatura ottimale.

I grafici in Figura 1 rappresentano quanto sopra esposto e in particolare l'andamento del processo DeNOx usando l'ammoniaca come reagente riducente d'esempio.

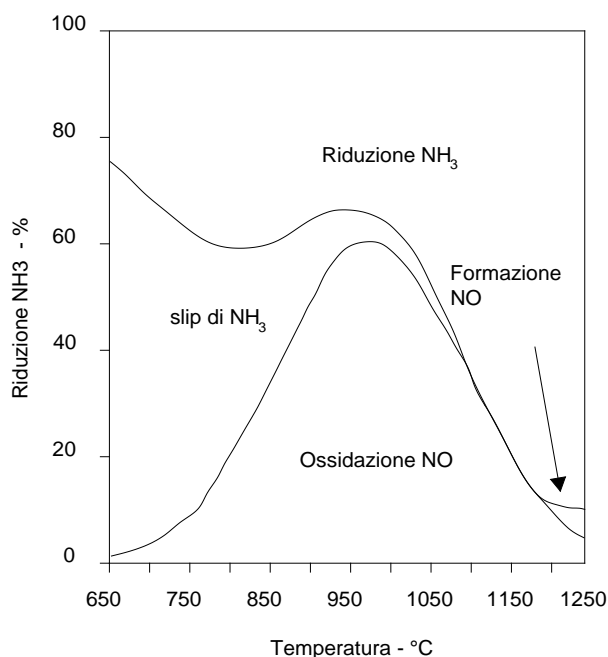


Figura 1: Andamento percentuale riduzione NH_3 in funzione della temperatura



Un altro criterio essenziale per garantire l'efficienza del processo DeNOx è l'alto grado di omogeneizzazione degli agenti riducenti con i fumi del forno. Ciò significa che la scelta del sistema d'iniezione è un fattore decisivo sia per garantire il livello di denitrificazione desiderato, sia per limitare il quantitativo di riducenti non utilizzati, nonché lo slip dell'ammoniaca nei fumi.

Il rapporto tra agente riducente (NH_3) e NO_x presenti nei fumi in ingresso al sistema è un altro parametro che caratterizza l'efficacia del processo DeNOx.

A titolo d'esempio si riportano in Figura 2:

- 1) nella parte sinistra, l'andamento delle curve di denitrificazione in funzione della quantità di agenti riducenti, espressi in termini di rapporto stechiometrico (NH_3/NO_x), e della temperatura di reazione considerando una concentrazione di NO_x di partenza di 400 mg/Nm^3 , una velocità dei fumi di 4 m/s e un grado di omogeneizzazione del 70%;
- 2) nella parte destra, la perdita di NH_3 attesa ("slip") in funzione degli stessi parametri del punto 1, (rapporto stechiometrico e temperatura).

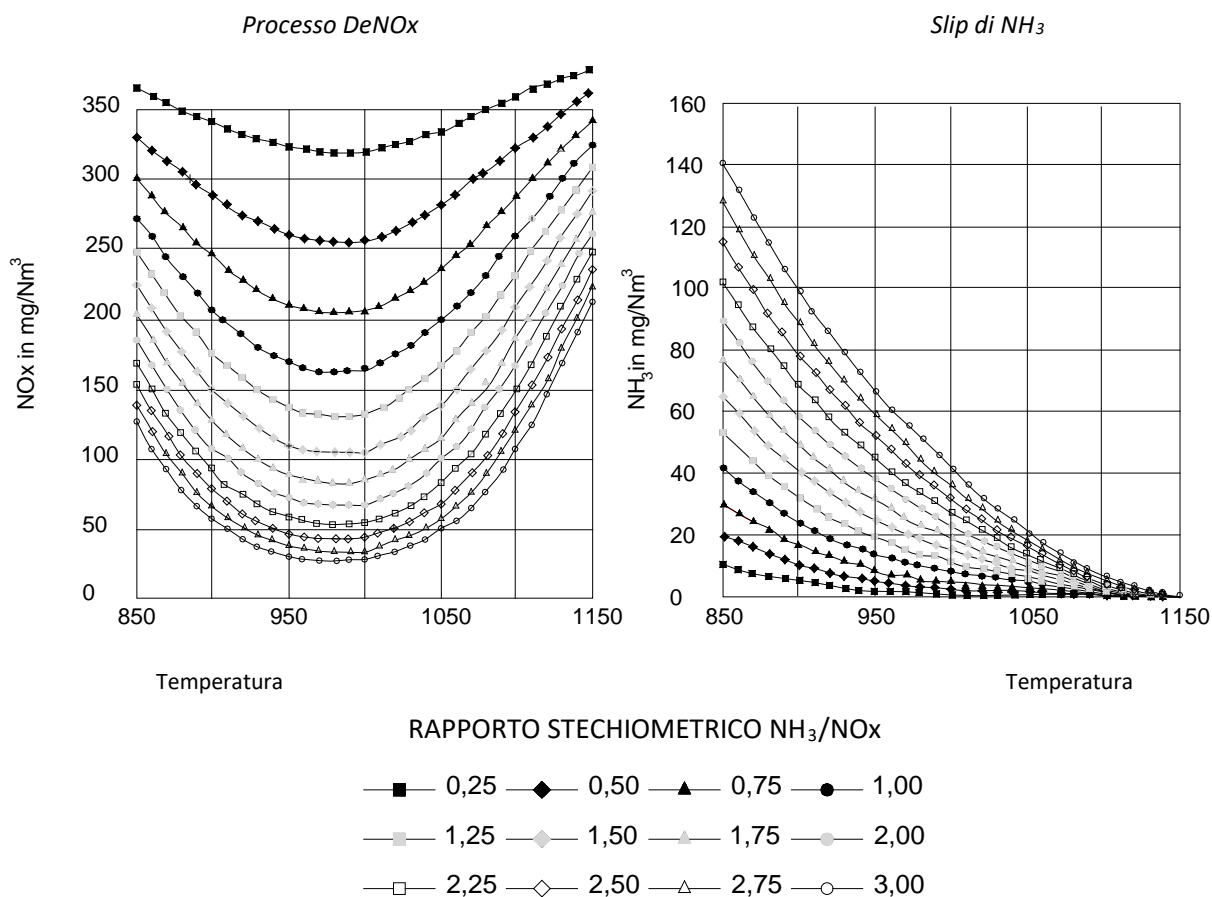


Figura 2: Curve di denitrificazione (a sinistra) e Perdita di NH_3 attesa (a destra)



La lettura combinata dei due diagrammi evidenzia che l'intervallo di temperature ottimale, per il processo DeNOx SNCR, si restringe all'aumentare del livello di denitrificazione che si vuole ottenere e riducendo il limite di NH_3 all'uscita.

Un altro aspetto da considerare, nei sistemi DeNOx SNCR, è il sistema d'iniezione della soluzione riducente nella zona di reazione attraverso un sistema di ugelli con l'utilizzo di un fluido di trasporto (tipicamente aria compressa). Il numero di ugelli e la loro disposizione dipende:

- dalle dimensioni e dalla geometria della zona di iniezione,
- dalla profondità d'iniezione ottenibile da ogni ugello,
- dalle caratteristiche tecniche degli ugelli,
- dalle variazioni delle condizioni operative, quali la temperatura d'esercizio ed il carico inquinante nei fumi da trattare.

In alcuni casi, lo slip di soluzione ammoniacale è accentuato dalla cattiva omogeneizzazione, per la presenza di cortocircuiti nel sistema o per la bassa temperatura. L'ottimizzazione del sistema di iniezione consente anche di limitare il più possibile lo slip di ammoniaca in uscita.

I criteri di progettazione di sistemi DeNOx, per migliorarne l'efficienza, prendono in considerazione i punti:

- ottimizzazione della distribuzione degli agenti riducenti nella sezione di attraversamento dei fumi (zona di reazione);
- fine atomizzazione delle goccioline di soluzione all'interno del fluido di trasporto (aria compressa) per massimizzare il contatto;
- alto grado di miscelazione e di penetrazione degli agenti riducenti nei fumi (elevata turbolenza);
- gradienti di temperatura e velocità dei fumi nella zona di reazione;
- regolazione del sistema di iniezione in funzione della composizione dei fumi da trattare.

I principali vantaggi di un processo SNCR sono i seguenti:

- bassa complessità impiantistica: il processo SNCR prevede unicamente l'installazione di un sistema di dosaggio di soluzione di urea o ammoniaca, con regolazione dei parametri operativi;
- costi di installazione e costi operativi di gestione del sistema SNCR nettamente inferiori rispetto ad un sistema SCR, derivanti dalla minore complessità impiantistica;
- nessun utilizzo di metano e catalizzatore per il funzionamento del sistema; l'incremento di energia elettrica, derivante dall'installazione di pompe di dosaggio della soluzione di urea/ammoniaca, è trascurabile rispetto al consumo attuale dell'impianto.

Gli svantaggi nell'utilizzo di un processo SNCR sono:

- minore efficienza di riduzione di NO_x emessi rispetto al sistema SCR: l'efficienza è solitamente inferiore al 50%, valore che rappresenta comunque una riduzione molto significativa;
- consumo mediamente elevato di soluzione di urea/ammoniaca per abbattimento degli NO_x e, conseguentemente, possibilità di una maggiore slip di NH₃ nei fumi emessi a camino.

5.3. Confronto generale tra le tecnologie SCR e SNCR

In Figura 3 si possono osservare gli andamenti tipici di efficienza di rimozione degli NO_x nei processi SCR e SNCR, in funzione della temperatura di processo. Il parametro α rappresenta il rapporto NH₃/NO_x.

Si osservi come questo parametro vari a seconda dell'utilizzo di un processo SCR ($\alpha = 0,9$) o di un processo SNCR ($\alpha = 2,5$) per garantire elevate efficienze di rimozione degli NO_x. Inoltre, è possibile notare che la temperatura ha un ruolo fondamentale nell'abbattimento di questi inquinanti e come differisca per i due processi.

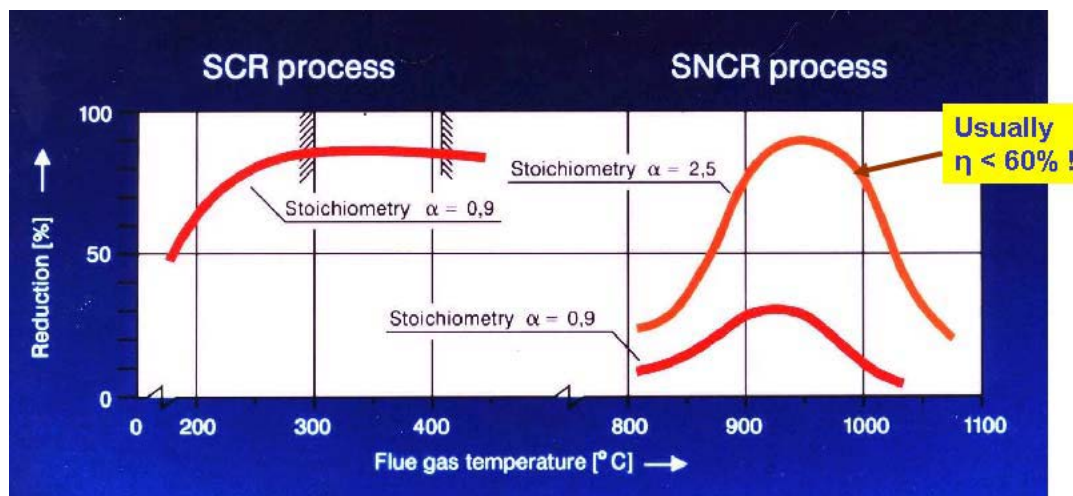


Figura 3: Andamenti di efficienza di rimozione degli ossidi di azoto nei processi SCR e SNCR, in funzione della temperatura

In Tabella 3 sono riassunti i principali vantaggi e svantaggi nell'utilizzo di una tecnica catalitica (SCR) per l'abbattimento degli ossidi di azoto rispetto a una tecnica non catalitica (SNCR).



<i>Tecnologia di abbattimento</i>	<i>Vantaggi</i>	<i>Svantaggi</i>
1: DeNOx SCR	<ul style="list-style-type: none">- Possibile conseguire elevata efficienza (anche >90%);- efficace anche per altri inquinanti (diossine, COT);- ridotto consumo di reagente.	<ul style="list-style-type: none">- Maggiore complessità impiantistica;- Necessità di preriscaldamento dei fumi in ingresso (consumo di metano e di energia elettrica);- Maggiore costo di installazione;- Maggiore costo di gestione (durata dei catalizzatori, consumo di metano e di energia elettrica);- necessità di occupare permanentemente una parte del sito con attrezzature fuori terra che ne limitano l'utilizzo e vincolano la disponibilità dell'area;- Complessivamente è una soluzione meno sostenibile dell'SNCR
2: DeNOx SNCR	<ul style="list-style-type: none">- Minor complessità impiantistica;- minor costo di installazione;- minor costo di gestione;- maggiore sostenibilità ambientale (nessun utilizzo di metano ed energia elettrica aggiuntiva, né impiego di catalizzatore).	<ul style="list-style-type: none">- Ridotta efficienza (<50-70%);- elevato consumo di reagente;- possibili maggiori fughe o slip di NH₃.

Tabella 3: Vantaggi e Svantaggi delle alternative progettuali per l'abbattimento degli NOx

6. Esecuzione di prove in campo con tecnologia SNCR

Nel periodo compreso tra il 12 e il 25 Maggio 2022, su tutti i forni degli impianti ST20 e ST40 sono state condotte prove DeNOx SNCR in campo, utilizzando un apposito skid dotato di pompa e lancia di iniezione di soluzione di urea nelle correnti dei fumi.

I risultati ottenuti con tecnologia SNCR confermano la bontà delle prove eseguite, l'idoneità della tecnologia scelta e dei reagenti utilizzati (soluzione di urea al 46%).

Nel dettaglio:

▪ Impianto ST20 – Camino E666:

E' possibile ottenere un abbattimento degli NOx compreso tra 17% e 30% circa, per 4 tipologie distinte di prove in campo, di seguito elencate:

1. iniezione di soluzione di urea al 46% nel solo forno B2201, nella zona inferiore destra: si ottiene un abbattimento di circa 18%
2. contemporanea iniezione di urea nel forno B101 e nel B2201: si ottiene un abbattimento pari a circa il 30%. Questa opzione comporta un consumo di soluzione ureica maggiore (pari a 30 l/h in condizioni



di design contro i 23 l/h della prima opzione) e un maggiore slip di ammoniaca, a fronte di un incremento complessivo dell'abbattimento pari al 10%

3. iniezione di soluzione di urea al 46% nel solo forno B2201, nella zona inferiore sinistra: si ottiene un abbattimento pari a circa il 20%
4. contemporanea iniezione di urea nel forno B201 e nel B2201 nella zona inferiore sinistra: si ottiene un abbattimento pari a circa il 17%. Questa opzione comporta un consumo di soluzione ureica maggiore (pari a 28 l/h in condizioni di design contro i 18 l/h della prima opzione) e un maggiore slip di ammoniaca, a fronte di un mancato incremento dell'efficienza di rimozione degli NOx.

Si è verificato un rendimento di rimozione massimo pari al 4%, invece, con iniezione nel solo forno B201.

- **Impianto ST40 – Forno B401 (emissione E1103):** è possibile ottenere un abbattimento degli NOx del 28% circa, con una dose totale di 20 l/h di soluzione di urea in condizioni operative (corrispondenti a circa 38 l/h in condizioni di design), iniettata nelle due semicamere che costituiscono il forno B401
- **Impianto ST40 – Forno B151 (emissione E1101):** su questo forno, le prove in campo non hanno portato risultati utili, a causa del punto di installazione della lancia di iniezione della soluzione, montata (nell'unico punto disponibile senza dover effettuare una fermata per installare il punto di iniezione forando il mantello del forno ed il refrattario) in posizione troppo prossima al bruciatore.

Per similitudine con il forno B101, in termini di condizioni operative e temperature interne, si ritiene la tecnologia SNCR applicabile anche al forno B151, prevedendo, al fine di garantire una temperatura operativa compresa nel range ottimale per l'applicazione del sistema SNCR, l'installazione di 3 bocchelli a differenti altezze di iniezione: uno posto alla stessa altezza del bocchello in B101 e due ad 1,5 m di distanza sopra e sotto questo punto di iniezione. Per similitudine con il forno B101, il sistema potrà raggiungere efficienze di rimozione degli NOx nell'intervallo 15% - 30%.

Durante le prove è stata monitorata la quantità di ammoniaca emessa a camino in seguito all'iniezione della soluzione di urea. Come atteso, è stato rilevato un leggero aumento delle emissioni di ammoniaca proporzionale alla dose di soluzione ureica iniettata; l'emissione è sempre risultata al di sotto di 1,5 mg/Nm³.

Al fine di valutare inoltre la riduzione delle emissioni di CO e COT al camino, le prove sono state condotte, per ciascun forno, variando il rapporto aria comburente/gas combustibile (di seguito, indicato come rapporto aria/gas).

Le concentrazioni di CO, per tutti i forni, risultano sempre al di sotto del nuovo limite di emissione prescritto dall'AIA (pari a 10 mg/Nm³); per quanto riguarda i COT, per il solo forno B401 in condizioni normali (con



rapporto aria/gas ai valori normali di gestione del processo) sono stati registrati alcuni valori superiori a tale limite. Tuttavia, in occasione delle prove effettuate su tale forno in condizioni di marcia ossidanti (con rapporto aria/gas superiore rispetto al normale operativo), è stato riscontrato un abbattimento delle concentrazioni di COT del 35%. Si segnala che le variazioni aria/gas adottate in regime ossidante sono state dell'ordine del 6-7% rispetto al rapporto aria/gas dell'assetto di partenza e che queste condizioni sono state mantenute costanti per l'intera durata della prova.

Un'opportunità per la riduzione della concentrazione di COT, che mira al rispetto del prossimo limite prescritto dall'AIA (10 mg/Nm^3), può essere rappresentata dall'applicazione di rapporti aria/gas più alti rispetto a quelli utilizzati nelle prove di campo in condizioni ossidanti.

I risultati non mostrano una sostanziale diminuzione di CO per tutte le prove. Ciò è verosimilmente imputabile al fatto che, già nell'assetto di funzionamento normale dei sistemi, questi parametri si registrano prossimi allo zero e si presentano solo come spike in condizioni di anomalie di marcia o malfunzionamenti.

Per tutte le prove effettuate, le analisi di laboratorio mostrano valori di CO compresi tra il limite di rilevabilità ($1,3 \text{ mg/Nm}^3$) e $3,8 \text{ mg/Nm}^3$ (con valori di incertezza massimi pari al 50% della misura). Il Sistema di Monitoraggio delle Emissioni (SME), attivo sull'emissione E666 dell'impianto ST20, ha registrato valori di CO pari a $0,8 \text{ mg/Nm}^3$.

7. Modalità di riduzione emissioni CO e COT

Come già esposto al paragrafo precedente nella descrizione delle prove eseguite sui forni di processo, è possibile ottenere una riduzione delle emissioni di CO e COT agendo sulla gestione dei forni, mediante aumento del rapporto aria comburente/gas combustibile alimentato.

In questo modo, è possibile arricchire di ossigeno la zona di combustione, diminuendo la formazione di monossido di carbonio (CO) e di altre sostanze organiche residue (COT), pur aumentando contemporaneamente la quantità di NOx prodotti. Tale incremento della concentrazione di NOx prodotta nei forni non comporterà tuttavia un aumento di NOx nelle emissioni finali a camino, in quanto verrà abbattuto dal trattamento DeNOx adottato per i forni.



8. Modalità di riduzione emissioni NOx

Al fine di comparare le due tecnologie DeNOx SNCR ed SCR, con riferimento ai forni oggetto delle prove in campo con sistema SNCR, sono stati valutati e determinati ulteriori aspetti relativi all'implementazione di un sistema SCR, quali:

- il consumo di metano necessario al riscaldamento dei gas da trattare fino alla temperatura ottimale per il reattore catalitico;
- il consumo di energia elettrica per il ventilatore necessario a vincere le perdite di carico aggiuntive della filiera di trattamento (relativamente a condotti dei fumi, scambiatore fumi/fumi, reattore catalitico);
- lo smaltimento e la sostituzione del catalizzatore.

Tale confronto nasce dalla necessità di valutare in maniera completa le tecnologie SNCR ed SCR, in merito alle differenze su capacità di abbattimento, consumi energetici ed all'impatto ambientale complessivo.

8.1. Sistema SNCR – applicazione impiantistica

Per tutti i forni degli impianti ST20 e ST40, è possibile prevedere un sistema costituito da una coppia di pompe dosatrici e da un bulk di stoccaggio (dati i consumi di soluzione di urea stimati, non è strettamente necessario un serbatoio di stoccaggio). Le tubazioni di mandata delle pompe saranno dotate di sistema di iniezione nella parte terminale collegata a bocchelli installati sui forni. Il sistema prevede regolazione automatica, atta ad ottimizzare le modalità di dosaggio della soluzione di urea.

8.2. Sistema SCR – applicazione impiantistica

Sulla base del lay-out d'impianto esistente, le apparecchiature presenti e le possibili configurazioni per un impianto SCR, si propone l'adozione di uno schema "Tail-End", in cui il reattore viene posizionato come ultimo elemento della linea fumi, a monte dell'uscita a camino.

Tale scelta è condizionata in particolare dall'impiantistica esistente: posizionare il sistema catalitico a monte del camino consente di minimizzare gli interventi strutturali da applicare ai forni esistenti.

Si propongono soluzioni impiantistiche differenti per ciascuna delle tre emissioni, in virtù delle diverse temperature di uscita dai forni degli impianti.

▪ Impianto ST20 – Camino E666:

I fumi in uscita dalla camera di combustione, alla temperatura di 300 °C, attraversano un sistema di recupero energetico e vengono portati a 150 °C; il potenziale sistema catalitico SCR si compone di:

- preriscaldamento dei fumi fino a 200 °C, con scambiatore fumi-fumi;



- bruciatore a metano per riscaldamento dei fumi fino a 260 °C (temperatura considerata come minima idonea per l'ingresso al reattore SCR);
- reattore catalitico;
- vaporizzatore ed iniettore della soluzione ammoniacale o ureica;
- ventilatore di rilancio per vincere le perdite di carico aggiuntive del sistema (di condotti, scambiatore e catalizzatore).

Lo scambiatore fumi-fumi è utile fine di diminuire i costi operativi necessari all'acquisto del metano. Per questo apparecchio, i fumi scaldanti sono costituiti da quelli in uscita dal reattore catalitico a 260 °C.

▪ **Impianto ST40 – Forno B401:**

I fumi arrivano al camino a circa 160 °C; il potenziale sistema SCR si compone di:

- preriscaldamento dei fumi fino a 210 °C, con scambiatore fumi-fumi;
- bruciatore a metano per riscaldamento dei fumi fino a 260 °C;
- reattore catalitico;
- vaporizzatore ed iniettore della soluzione ammoniacale o ureica;
- ventilatore di rilancio per vincere le perdite di carico aggiuntive del sistema (di condotti, scambiatore e catalizzatore).

scambiatore fumi-fumi è utile fine di diminuire i costi operativi necessari all'acquisto del metano. Per questo apparecchio, i fumi scaldanti sono costituiti da quelli in uscita dal reattore catalitico a 260 °C.

▪ **Impianto ST40 – Forno B151:**

I fumi arrivano al camino già ad una temperatura idonea per il funzionamento del reattore catalitico (a circa 350 °C); il potenziale sistema SCR, pertanto più semplice rispetto ai precedenti, si compone di:

- reattore catalitico;
- vaporizzatore ed iniettore della soluzione ammoniacale o ureica;
- ventilatore di rilancio per vincere le perdite di carico aggiuntive del sistema (di condotti e catalizzatore).

8.3. Confronto sistemi SNCR e SCR – Consumi energetici ed impatto ambientale

Per i sistemi SCR sopra esposti, nelle Tabelle 4 e 5 si riportano i consumi di metano, energia elettrica e catalizzatore, per le condizioni operative (corrispondenti a quanto rilevato mediamente durante le prove in campo) e di design (massima potenzialità dei forni di ST20 e ST40).



	Impianto		
	ST20	ST40	
	Forni		
Oggetto dei consumi	B101, B201 e B2201	B401	B151
Metano (Nm³/anno)	1.570.000	560.000	-
Energia Elettrica (kWh/anno)	1.760.000	880.000	600.000
Catalizzatore (kg/anno)	1.600	950	300

Tabella 4: Consumi di metano, energia elettrica e catalizzatore nel caso di impianto SCR – condizioni operative

	Impianto		
	ST20	ST40	
	Forni		
Oggetto dei consumi	B101, B201 e B2201	B401	B151
Metano (Nm³/anno)	2.000.000	660.000	-
Energia Elettrica (kWh/anno)	1.760.000	880.000	600.000
Catalizzatore (kg/anno)	1.600	950	300

Tabella 5: Consumi di metano, energia elettrica e catalizzatore nel caso di impianto SCR – condizioni di design

Per la determinazione dei consumi sopra elencati è stato ipotizzato quanto segue:

- funzionamento dell'impianto SCR pari a 8000 h/anno;
- i consumi di metano derivano dal funzionamento del bruciatore;
- i consumi di energia elettrica derivano dal funzionamento dei ventilatori, si considerano pressoché nulli quelli del bruciatore;
- utilizzo di un reattore catalitico con 3,3 / 1,5 / 0,5 m³ di catalizzatore, rispettivamente per i tre casi sopra esposti (il peso del catalizzatore necessario è stimato a partire da informazioni fornite da produttori);
- sostituzione e smaltimento del catalizzatore esausto ogni 2 anni.

Nel caso di tecnologia SNCR, questi consumi sono nulli.

In termini di "carbon footprint" complessivo, posto nullo il contributo relativo alla tecnologia SNCR, è stato calcolato l'impatto della tecnologia SCR in termini di "CO₂ equivalente" derivante dalla combustione del metano, dalla produzione dell'energia elettrica e dalla produzione del catalizzatore.

Tale confronto è riportato nelle Tabelle 6, 7 e 8 seguenti, per le condizioni di design di ciascun sistema esaminato, considerando l'intervallo temporale di un anno.

La produzione di CO₂ equivalente è stata inoltre riportata alla quantità di NO_x rimossi in più dal sistema SCR rispetto al caso in cui si applicasse il sistema SNCR.



Per il sistema SNCR sono considerati i seguenti abbattimenti: di NOx: 30 % per i forni di ST20; 28,5% per B401 e 26% per B151.

▪ **Impianto ST20 – Camino E666:**

	Fattore di emissione kgCO ₂ /kg (kgCO ₂ /kWh)	SCR		SNCR	
		kg/anno (kWh/anno)	kgCO ₂ /anno	kg/anno (kWh/anno)	kgCO ₂ /anno
CH ₄ combustione gas naturale (*)	0,21	2.580.000	541.800	0	0
Energia elettrica (**)	0,307	1.760.000	540.320	0	0
Produzione catalizzatore (***)	1,4	1.600	2.240	0	0
EMISSIONI DI CO₂ TOTALI			1.084.360		0
<i>Considerando che in un anno con sistema SCR vengono rimossi circa 26.150 kg di NOx in più rispetto al caso in cui si applicasse il sistema SNCR (****)</i>					
EMISSIONI DI CO₂/NOx RIMOSSO (kg/kg)			41,43		

Tabella 6: Stima delle emissioni di CO₂ totali per il sistema SCR applicato ai forni dell'impianto ST20

**** Con sistema SCR vengono rimossi 26.800 kg di NOx in più rispetto al caso in cui si applicasse il sistema SNCR ma si producono circa 650 kg di NOx dal preriscaldamento dei gas da trattare con bruciatore a metano.

▪ **Impianto ST40 – Forno B401:**

	Fattore di emissione kgCO ₂ /kg (kgCO ₂ /kWh)	SCR		SNCR	
		kg/anno (kWh/anno)	kgCO ₂ /anno	kg/anno (kWh/anno)	kgCO ₂ /anno
CH ₄ combustione gas naturale (*)	0,21	851.400	178.794	0	0
Energia elettrica (**)	0,307	880.000	270.160	0	0
Produzione catalizzatore (***)	1,4	950	1.330	0	0
EMISSIONI DI CO₂ TOTALI			450.285		0
<i>Considerando che in un anno con sistema SCR vengono rimossi circa 11.000 kg di NOx in più rispetto al caso in cui si applicasse il sistema SNCR (*****)</i>					
EMISSIONI DI CO₂/NOx RIMOSSO (kg/kg)			40,96		

Tabella 7: Stima delle emissioni di CO₂ totali per il sistema SCR applicato al forno B401

***** Con sistema SCR vengono rimossi circa 11.250 kg di NOx in più rispetto al caso in cui si applicasse il sistema SNCR ma si producono circa 250 kg di NOx dal preriscaldamento dei gas da trattare con bruciatore a metano.



▪ **Impianto ST40 – Forno B151:**

In questo caso, il sistema SCR non prevede l'installazione di un bruciatore per riscaldamento dei fumi, in quanto uscenti dal camino a circa 350 °C, temperatura idonea per il funzionamento del reattore catalitico. Si prevede quindi esclusivamente l'installazione del reattore catalitico, delle pompe per il dosaggio del reagente e di un ventilatore.

	Fattore di emissione kgCO ₂ /kg (kgCO ₂ /kWh)	SCR		SNCR	
		kg/anno (kWh/anno)	kgCO ₂ /anno	kg/anno (kW)	kgCO ₂ /anno
CH ₄ combustione gas naturale (*)	0,21	0	0	0	0
Energia elettrica (**)	0,307	600.000	184.200	0	0
Produzione catalizzatore (***)	1,4	300	420	0	0
EMISSIONI DI CO₂ TOTALI			184.620		0
<i>Considerando che in un anno con sistema SCR vengono rimossi circa 8.500 kg NOx in più rispetto al caso in cui si applicasse il sistema SNCR</i>					
EMISSIONI DI CO₂/NOx RIMOSSO (kg/kg)			21,8		

Tabella 8: Stima delle emissioni di CO₂ totali per il sistema SCR applicato al forno B151

* Winnipeg Sewage Treatment Program - a non-traditional infrastructure delivery model" Appendix 7, City of Winnipeg, Canada.

** fattore di emissione pari a 0.307 kgCO₂/kWh, fonte ISPRA, Fattori di emissione atmosferica di gas a effetto serra nel settore elettrico nazionale e nei principali Paesi Europei, Marzo 2019.

*** EFDB - Basic Search (iges.or.jp). 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories (Volume 3, Chapter 3, Table 3.9). Si assume che la produzione del catalizzatore sia corrispondente alla produzione del TiO₂ che è il costituente principale (80% circa). I valori forniti da questa fonte sono pari a 1,34-1,43 t CO₂/t TiO₂, si considera per lo studio un valore medio pari a 1,4 tCO₂/t TiO₂.

In conclusione, dal punto di vista della sostenibilità complessiva di un progetto di applicazione impiantistica, la tecnologia SNCR, a fronte di un minore rendimento di rimozione NOx, costituisce la scelta più conveniente in termini di impatto ambientale (minori emissioni di CO₂), costi di installazione d'impianto e costi operativi. Pertanto, applicando la tecnologia SNCR, è possibile il rispetto dei valori indicati in tabella:

	Attuali limiti NOx (mg/Nm ³)	Valori attesi con tecnologia SNCR	% riduzione
E666	150	115	23%
E1101	150	130	13%
E1103	150	110	27%

Tabella 9: Concentrazioni NOx



versalis

stabilimento di mantova

9. Autorizzazioni necessarie per la realizzazione

Lo Stabilimento Versalis di Mantova è un'attività industriale a rischio di incidente rilevante e le modifiche o gli interventi realizzabili sono disciplinati dal Decreto Legislativo 26 giugno 2015 n.105.

Per quanto illustrato dal Decreto nell'allegato D, la modifica in oggetto non costituirà aggravio di rischio e pertanto il gestore è tenuto a presentare Dichiarazione di Non Aggravio del rischio (DNAR) al CTR e al competente Comando Provinciale di Vigili del Fuoco.

Sarà inoltre necessario richiedere il preventivo esame del progetto da parte del Comando Provinciale di Vigili del Fuoco.

Inoltre le modifiche proposte comportano una modifica non sostanziale dell'attuale autorizzazione AIA.

Per l'installazione dei due package non sono necessari scavi: presso l'impianto ST20 verrà installato su platee esistenti; per l'impianto ST40, saranno realizzate le platee con conseguente occupazione del suolo, pertanto verrà presentata alla Direzione generale uso sostenibile del suolo e delle risorse idriche l'istanza di avvio del procedimento di valutazione di cui all'art. 242-ter, comma 2, del D. Lgs 152/2006, per interventi e opere di cui all'art. 242-ter, comma 1.

A seguito dell'ottenimento del parere favorevole all'occupazione del suolo, sarà presentato al Comune di Mantova la richiesta per il permesso a costruire per l'impianto ST40, mentre per l'impianto ST20 il permesso a costruire verrà presentato dopo il completamento dell'ingegneria di dettaglio.

10. Cronoprogramma

Nelle tabelle seguenti sono presentate tutte le fasi (autorizzative e operative) che porteranno alla realizzazione del sistema di riduzione degli NOx delle emissioni E666, E1101 ed E1103. La stima dei tempi necessari è basata sulle informazioni ad oggi disponibili e sullo stato attuale della progettazione e potrebbe essere suscettibile di aggiornamento nelle successive fasi di ingegnerizzazione di dettaglio.

La messa in esercizio del sistema di riduzione degli NOx è ad oggi stimata per entrambi gli impianti in 30 mesi dopo il completamento dell'iter autorizzativo e comprensivo dell'aggiornamento AIA oggetto delle modifiche.



versalis

stabilimento di mantova

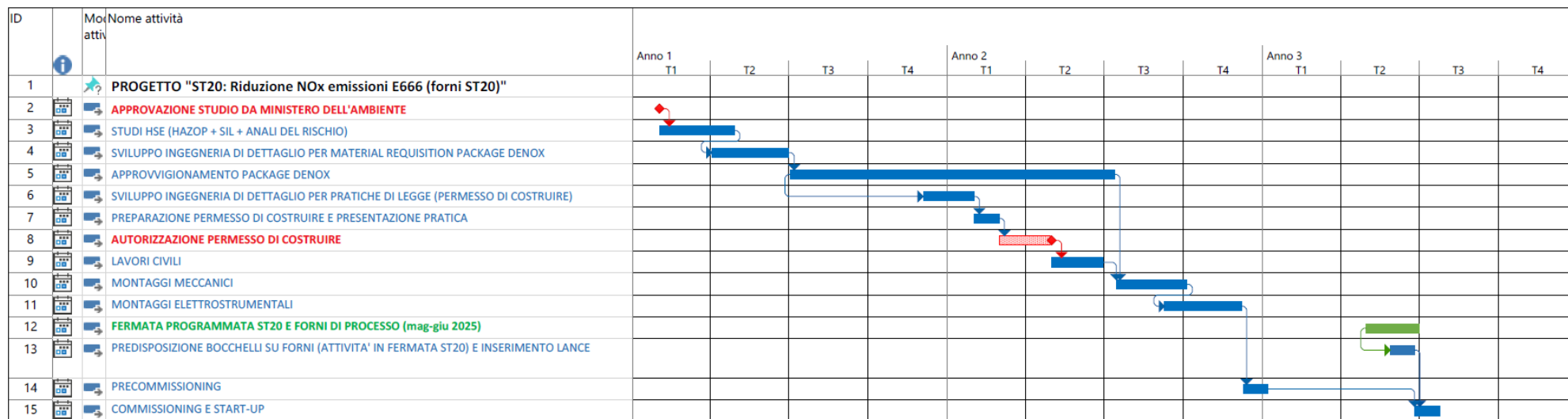


Tabella 10: Cronoprogramma per impianto ST20



versalis

stabilimento di mantova

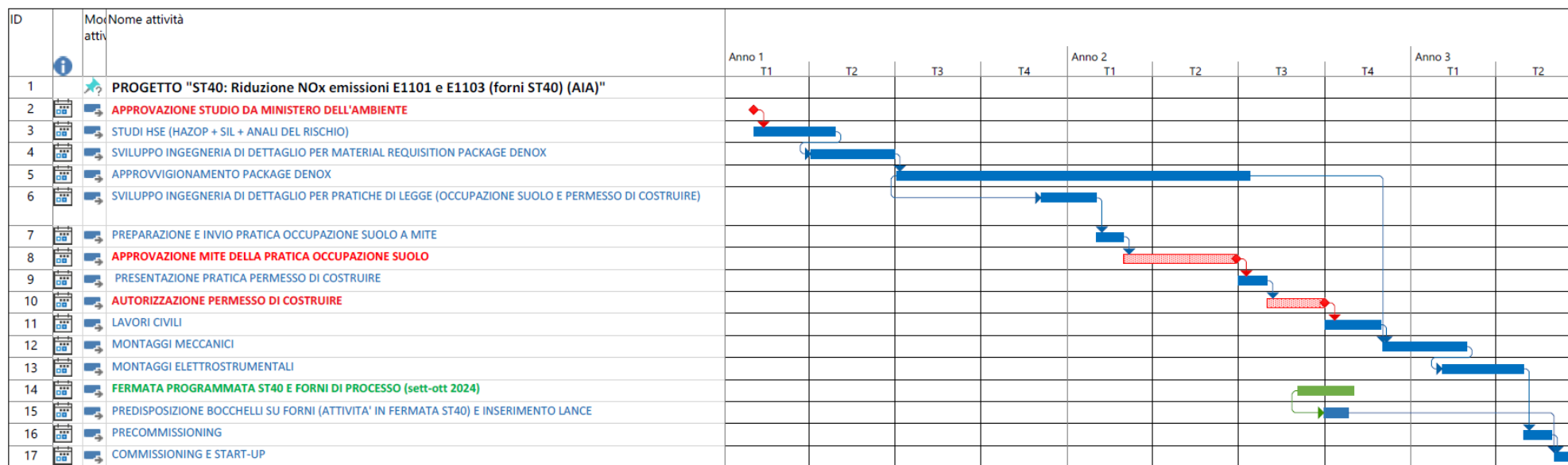


Tabella 11: Cronoprogramma per impianto ST40