



CHEMISTRY BY PEOPLE FOR PEOPLE

Versalis spa

Stabilimento di Mantova

### **NOTA TECNICA**

Emissioni di NOX da ossidatore termico U6, emissione  
E2000, post Progetto GAS

## Sommario

|  |   |
|--|---|
| 1. SCOPO DELLA NOTA TECNICA .....                                  | 3 |
| 2. PREMESSA .....  | 3 |
| 3. VARIAZIONI CONNESSE AL PROGETTO G.A.S. ....                     | 4 |
| 4. DATI DI MARCIA: PRODUZIONI E MONITORAGGIO EMISSIONE E2000 ..... | 5 |
| 5. CONCLUSIONI.....  | 9 |

## 1. SCOPO DELLA NOTA TECNICA

Relativamente al camino E2000 per il parametro NO<sub>x</sub>, trascorsi 24 mesi dalla messa a regime del nuovo assetto impiantistico delle linee ST16, ST17 e N8-ST8 nell'ambito del Progetto G.A.S., si trasmette all'Autorità Competente un'apposita relazione che evidenzia le performance e le fluttuazioni delle emissioni di NO<sub>x</sub> nei 24 mesi di esercizio, richiesta dalla prescrizione n. 15 del PIC allegato al decreto AIA n. 506 del 1/12/2021

## 2. PREMESSA

Gli impianti di produzione di Polimeri Stirenici contenenti Acrilonitrile presso lo Stabilimento Versalis di Mantova sono ST16 (SAN), ST17 (ABS) ed ST18 (ABS).

L'Ossidatore Termico U6 è il sistema di trattamento degli sfiati di processo provenienti dagli impianti di produzione dei Polimeri Stirenici. Il trattamento delle correnti contenenti sostanze organiche inquinanti è basato sull'ossidazione, garantita dal passaggio in camera di combustione per un tempo sufficientemente lungo.

La temperatura della camera di combustione è di circa 800°C ed il tempo di residenza in camera di combustione è superiore ai 2 secondi.

Il camino del termossidatore U6 è il punto di emissione autorizzato AIA siglato come E2000, si riportano sotto i limiti autorizzati:

| Sigla |      | SOSTANZA RICERCATA | Limiti             | Portata massima    |
|-------|------|--------------------|--------------------|--------------------|
|       |      |                    | Conc.              | Nm <sup>3</sup> /h |
|       |      |                    | mg/Nm <sup>3</sup> |                    |
| E     | 2000 | COT                | 10                 | 12.000             |
|       |      | NO <sub>x</sub>    | 200                |                    |
|       |      | ACRILONITRILE      | 1                  |                    |

Gli sfiati di processo provenienti dalle linee di produzione contengono i monomeri ed i solventi utilizzati per la produzione dei Polimeri Stirenici (GPPS, SAN, HIPS e ABS), ovvero:

- Stirene
- Acrilonitrile
- Etilbenzene

Per quanto attiene lo Stirene ed Etilbenzene, essendo idrocarburi aromatici, i loro prodotti di combustione sono acqua ed anidride carbonica. Le condizioni di ossidazione del Ossidatore Termico garantiscono l'ossidazione di tali composti organici.

La combustione degli sfiati contenenti ACN comporta invece la formazione di  $\text{NO}_x$  che si aggiungono a quelli ottenuti dalle reazioni di ossidazione dell'azoto molecolare contenuto nell'aria.

L'Acrilonitrile, utilizzato presso gli impianti di produzione di SAN e ABS come monomero, è da considerarsi come un "Precursore di  $\text{NO}_x$ " ovvero è un composto azotato nella carica di ossidazione termica che provoca emissioni di  $\text{NO}_x$ .

Tale condizione è regolamentata dalla BAT 16 della DECISIONE DI ESECUZIONE (UE) 2022/2427 DELLA COMMISSIONE del 6 dicembre 2022 che stabilisce le conclusioni sulle migliori tecniche disponibili (BAT), a norma della direttiva 2010/75/UE del Parlamento europeo e del Consiglio relativa alle emissioni industriali, per i sistemi comuni di gestione e trattamento degli scarichi gassosi nell'industria chimica (WGC).

Per gli Ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) da ossidazione termica il limite superiore dell'intervallo dei BAT-AEL è di 5-130  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ , tuttavia, tale limite può essere innalzato fino a 200  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  se i gas di scarico di processo presentano alti livelli di precursori di  $\text{NO}_x$  (Rif. Tabella 1.4 BAT).

Tabella 1.4

**Livelli di emissione associati alle BAT (BAT-AEL) per le emissioni di  $\text{NO}_x$  convogliate nell'atmosfera e livello di emissione indicativo per le emissioni di CO convogliate nell'atmosfera provenienti dal trattamento termico**

| Sostanza/Parametro  | BAT-AEL ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ )<br>(media giornaliera o media del periodo di campionamento) |
|---|---|
| Ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) da ossidazione catalitica | 5-30 <sup>(1)</sup>   |
| Ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) da ossidazione termica    | 5-130 <sup>(2)</sup>  |
| Monossido di carbonio (CO)                                  | Nessun BAT-AEL <sup>(3)</sup>   |

<sup>(1)</sup> Il limite superiore dell'intervallo dei BAT-AEL può essere innalzato fino a 80  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  se i gas di scarico di processo presentano alti livelli di precursori di  $\text{NO}_x$ .

<sup>(2)</sup> Il limite superiore dell'intervallo dei BAT-AEL può essere innalzato fino a 200  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  se i gas di scarico di processo presentano alti livelli di precursori di  $\text{NO}_x$ .

<sup>(3)</sup> A titolo indicativo, i livelli di emissione per il monossido di carbonio sono compresi tra 4 e 50  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  come media giornaliera o media nel periodo di campionamento.

### 3. VARIAZIONI CONNESSE AL PROGETTO G.A.S.

Con il completamento del Progetto G.A.S. sono state apportate delle modifiche ad alcuni impianti di produzione dei Polimeri Stirenici (ST16 ed ST17), si riporta sotto il confronto tra le capacità produttive prima del Progetto G.A.S. e quelle successive alla realizzazione del Progetto G.A.S.:

| Produzione   | Situazione attuale | Situazione futura |
|--------------|--------------------|-------------------|
|              | t/d                | t/d               |
| ABS ad ST16  | 71                 | -                 |
| ABS ad ST17  | -                  | 130               |
| SAN ad ST17  | 150                | -                 |
| SAN ad ST16  | -                  | 86                |
| HIPS ad ST17 | -                  | 130               |
| HIPS ad ST18 | 71                 | -                 |
| GPPS ad ST16 | 90                 | 95                |
| GPPS ad ST17 | 220                | -                 |

Il Progetto inoltre prevedeva una variazione dei consumi delle materie prime come riportato nella tabella sotto:

| Materia prima   | Variazione dei consumi annuo (t/anno) |        |        |
|-----------------|---------------------------------------|--------|--------|
|                 | ST16                                  | ST17   | Totale |
| Stirene         | +10346                                | -18583 | -8237  |
| Acrilonitrile   | -383                                  | +6069  | +5686  |
| Gomma Solb 183  | -853                                  | +2128  | +1275  |
| Gomma Intene 30 | -1506                                 | +3218  | +1712  |

Per l'Acrilonitrile l'aumento del consumo annuo previsto è pari a 5686 t/anno.

In sede di Progetto è stato valutato che la contemporanea lavorazione di prodotti contenenti Acrilonitrile sulle 3 linee di produzione ST16-ST17-ST18 non avrebbe comportato un aggravio delle condizioni di esercizio dell'ossidatore U6 e quindi sarebbe stato garantito il rispetto dei limiti già autorizzati per l'emissione E2000. Tale valutazione è stata verificata tramite il monitoraggio della emissione E2000 a valle della messa a regime e trasmessi con lettera Prot. DIR n. 102/2022.

#### 4. DATI DI MARCIA: PRODUZIONI E MONITORAGGIO EMISSIONE E2000

L'impianto ST16, dopo le modifiche previste dal Progetto G.A.S., è stato avviato nell'agosto 2021 ed è a regime da novembre 2021.

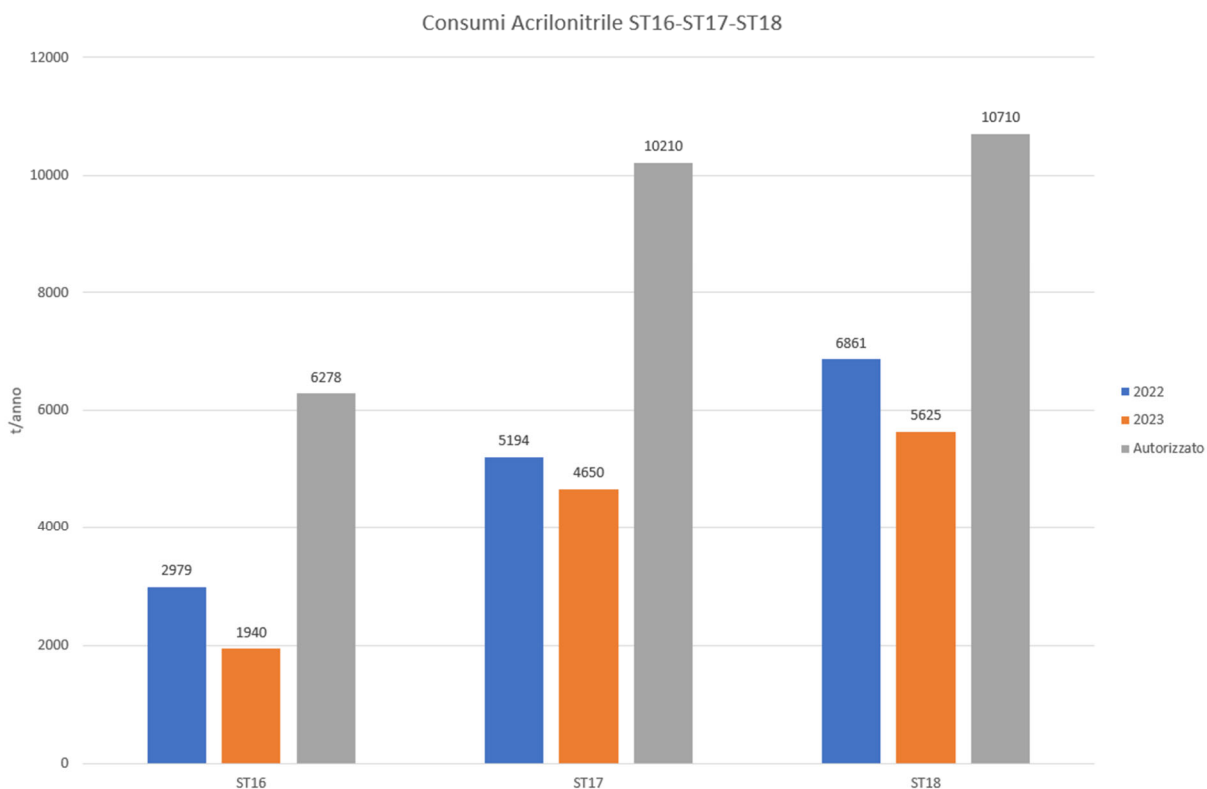
L'impianto ST17, dopo le modifiche previste dal Progetto G.A.S., è stato avviato nel dicembre 2021 ed è a regime dal 22 febbraio 2022.

Con riferimento alla Scheda C.1.2 (Consumo di materie prime alla capacità produttiva) dell'Istanza di modifica dell'Autorizzazione Integrata Ambientale, i consumi autorizzati di Acrilonitrile per ST16 ed ST17 sono i seguenti:

| <b>Impianto</b> | <b>Consumo massimo autorizzato</b> |
|-----------------|------------------------------------|
| ST16            | 6278 t/anno                        |
| ST17            | 10210 t/anno                       |
| ST18            | 10710 t/anno                       |

I consuntivi relativi agli anni 2020 (ante GAS), 2021 (avvio parziale del GAS), 2022 e 2023 dei consumi di Acrilonitrile di ST16, ST18 ed ST17 sono stati i seguenti:

| <b>Impianto</b> | <b>2020 (ante GAS)</b> | <b>2021 (ante GAS parziale)</b> | <b>2022</b> | <b>2023</b> |
|-----------------|------------------------|---------------------------------|-------------|-------------|
| ST16            | 4171 t                 | 3207 t                          | 2979 t      | 1940 t      |
| ST17            | 3517 t                 | 2470 t                          | 5194 t      | 4651 t      |
| ST18            | 8116 t                 | 8016 t                          | 6861 t      | 5625 t      |
| Totale          | 15804 t                | 13693 t                         | 15034 t     | 12216 t     |



I consumi nel 2022 e nel 2023 evidenziano un trend in diminuzione dei consumi reali di ACN per esigenze di mercato.

Il Piano di monitoraggio della emissione E2000 ha registrato i seguenti dati nel periodo successivo alla messa a regime degli impianti ST16 ed ST17:

| data campionamento | NO <sub>x</sub><br>[mg/Nm <sup>3</sup> ] |
|--------------------|--|
| 14/01/2022         | 138.33                                   |
| 12/04/2022         | 150.00                                   |
| 17/05/2022         | 155.00                                   |
| 07/07/2022         | 152.80                                   |
| 18/11/2022         | 96.33                                    |
| 07/02/2023         | 102.33                                   |
| 04/04/2023         | 138.33                                   |
| 10/08/2023         | 134.67                                   |

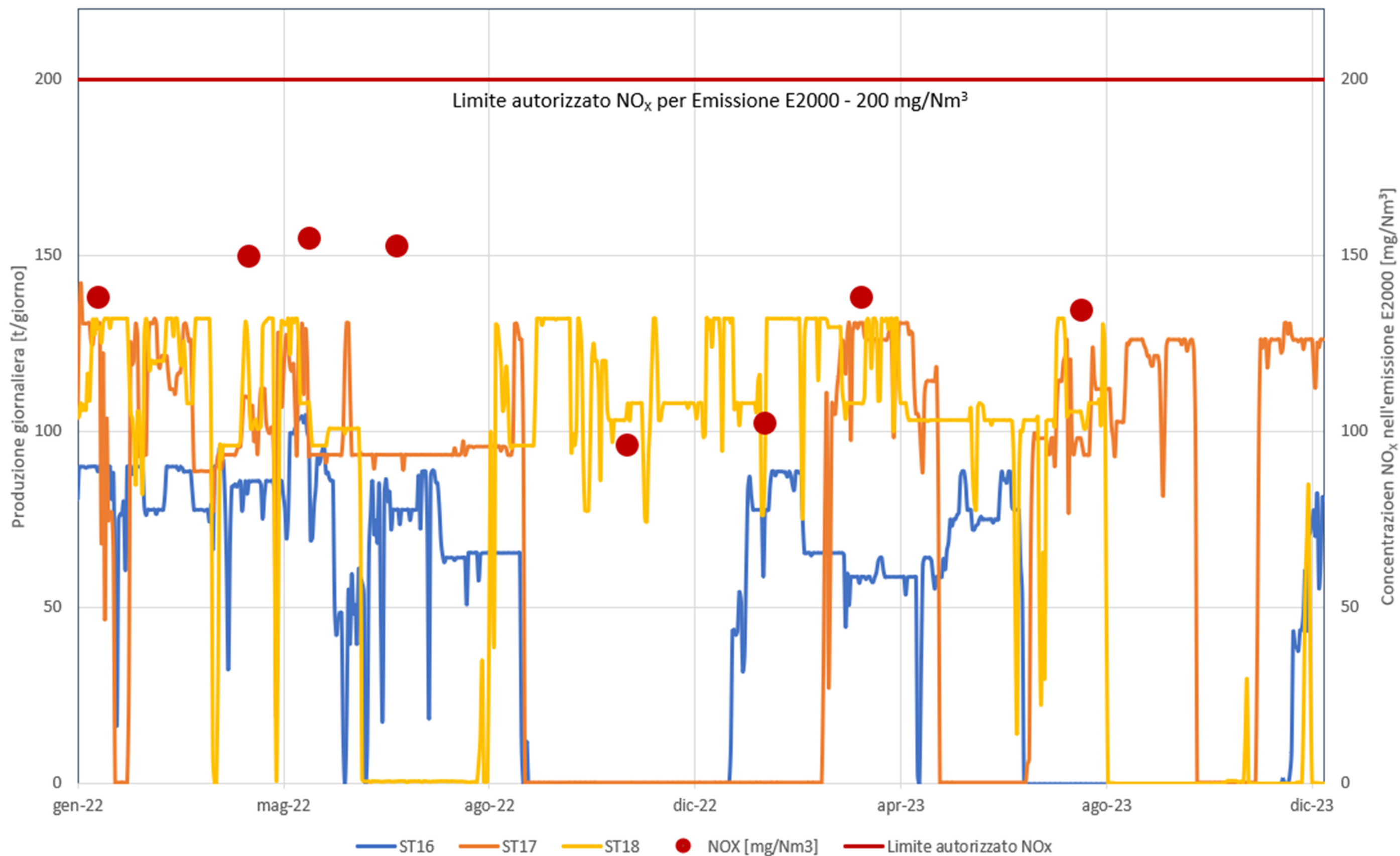
Il limite autorizzato per NO<sub>x</sub> (200 mg/Nm<sup>3</sup>) è stato sempre rispettato.

L'assetto produttivo degli impianti, tuttavia, non è stato quello previsto dal progetto G.A.S. a causa del programma produttivo che non ha praticamente mai visto tutti gli impianti in marcia al massimo della capacità produttiva.

Si riporta nella pagina successiva il grafico delle produzioni giornaliere di ST16, ST17 ed ST18 nel periodo di interesse, nello stesso grafico sono stati inserite le misure su NO<sub>x</sub> effettuate nello stesso periodo sull'emissione E2000.

Dal grafico è possibile individuare i periodi di marcia degli impianti che utilizzano Acrilonitrile e si può notare che in alcuni periodi sono stati fermi (produzione giornaliera a 0 t/giorno).

Produzioni ST16 (SAN), ST17 (ABS) ed ST18 (ABS)





## 5. CONCLUSIONI

Analizzando i dati delle analisi sull'emissione E2000, delle produzioni e dei consumi di Acrilonitrile degli impianti che ne consumano (ST16, ST17 ed ST18) si può concludere che le analisi sono in linea quanto era stato previsto in sede di progetto e i valori analizzati risultano in linea alle produzioni effettuate.

I consumi di ACN sono minori rispetto a quanto autorizzato dal progetto GAS e rispetto ai consumi antecedenti al GAS pertanto non sono apprezzabili eventuali fluttuazioni dovute all'incremento atteso con il Progetto GAS.

I monitoraggi eseguiti ad oggi, viste le condizioni di marcia degli impianti, non permettono di valutare la risposta dell'ossidatore termico U6 alla massima capacità autorizzata. La presenza di acrilonitrile negli sfiati potrebbe aumentare con l'aumento dei consumi, con il conseguente aumento di NOx all'emissione E2000.

Per tali motivazioni si ritiene che i dati riscontrati dopo la messa a regime del progetto GAS non siano rappresentativi della configurazione con i massimi consumi di acrilonitrile e non costituiscono la base per una modifica del VLE.