



ALKEEMIA

PROVVEDIMENTO AUTORIZZATORIO UNICO REGIONALE

(Art.27bis, D.Lgs. 152/06 e ss.mm.ii.)

Piano di Monitoraggio Ambientale

PROGETTO NUOVI IMPIANTI
ACIDO SOLFORICO E OLEUM
CLORODIFLUORMETANO





SOMMARIO

1. PREMESSA	2
2. DESCRIZIONE DELL'AZIENDA E DEL PROGETTO IN PAROLA	5
3. CARATTERISTICHE DEL PROGETTO	10
IMPIANTO ACIDO SOLFORICO	12
IMPIANTO CLORODIFLUOROMETANO	29
4. FINALITÀ E REQUISITI DEL PROGETTO DI MONITORAGGIO AMBIENTALE	38
5. PIANO DI MONITORAGGIO AMBIENTALE	42
5.1 INDIVIDUAZIONE DELLE COMPONENTI AMBIENTALI E CRITERI GENERALI DI SVILUPPO DEL PMA	42
5.2 ATMOSFERA	42
5.2.1 NORMATIVA DI RIFERIMENTO	42
5.2.2 FASE: ANTE-OPERAM.....	43
5.2.3 FASE: CANTIERE OPERATIVO	43
5.2.4 FASE: POST OPERAM.....	43
5.3 TRAFFICO E VIABILITÀ	47
5.3.1 FASE: ANTE-OPERAM.....	47
5.3.2 FASE: CANTIERE OPERATIVO (CO).....	49
5.3.3 MODALITÀ OPERATIVE MONITORAGGIO TRAFFICO.....	49
5.3.4 FASE: POST OPERAM (PO).....	50
6. GESTIONE DATI E COORDINAMENTO	55
6.1 RESPONSABILE SCIENTIFICO DEL PMA E GRUPPO DI LAVORO	55
6.2 GESTIONE ED ARCHIVIAZIONE DEI DATI DI MONITORAGGIO.....	55
6.3 DOCUMENTAZIONE DA PRODURRE.....	56
7. MISURE DI MITIGAZIONE	57
7.1 MITIGAZIONI IN FASE DI CANTIERE.....	57
8. CONCLUSIONI	57



1. PREMESSA

Il progetto proposto dall'azienda Alkeemia S.p.A. nel sito operativo situato in via della Chimica 5 – 30175 Porto Marghera (VE) trattasi della realizzazione, all'interno dell'area industriale, previa demolizione di una parte di impianti esistenti attualmente non in uso, di due nuovi impianti per la produzione di Acido solforico (H_2SO_4), partendo da materia prima Zolfo, e per la produzione di intermedi per la produzione del PTFE (meglio conosciuto con il nome commerciale di Teflon).

Lo scopo è quello di autoprodurre una materia prima fondamentale per l'attuale attività aziendale, l'acido solforico, che è parte attiva nella produzione dell'Acido Fluoridrico (HF) e contestualmente produrre un intermedio (il clorodifluorometano) per la produzione finale di PTFE (Teflon) che consenta anche di incrementare il valore tecnologico delle attuali produzioni verso prodotti a valle della filiera produttiva e a più alto valore aggiunto.

Allo stesso tempo è interesse, da parte dell'azienda, realizzare un sistema che permetta di recuperare gran parte dell'energia termica sviluppata dalle reazioni esotermiche durante la produzione dell'acido solforico, migliorando il bilancio energetico a favore di una riduzione d'impiego dell'energia acquisita esternamente al sito produttivo.

Tale azione consentirà di abbattere fortemente i costi di gestione degli impianti e realizzare un minor consumo di energia come previsto dalla missione aziendale. Il progetto diventa quindi strategico per la direzione aziendale nell'ottica di miglioramento delle prestazioni sotto vari aspetti, economico, tecnologico, sociale, migliorando gli impatti ambientali attuali e favorendo la transizione ecologica con il passaggio ad una più efficiente ed efficace "green economy" del sito industriale di Alkeemia S.p.A.

Da molti anni Alkeemia, che ha rilevato dal precedente proprietario Solvay lo stabilimento di Porto Marghera, è tra i maggiori produttori europei di acido fluoridrico anidro, prodotto destinato prevalentemente nel campo delle produzioni di polimeri tecnici, di refrigeranti, dell'agrochimica e dell'industria farmaceutica.

La competitività di Alkeemia nel campo dell'acido fluoridrico è legata a una serie di investimenti assolutamente necessari al fine di ridurre i costi di produzione e riportare i margini operativi a valori soddisfacenti. Per poter reagire alla crisi internazionale, all'aumento spropositato della componente



energetica sui costi di produzione e consentire pertanto di ridurre i costi operativi variabili, così come l'incidenza dei costi fissi unitari, Alkeemia ha studiato un piano industriale di sviluppo nell'area di Porto Marghera che prevede appunto la realizzazione degli impianti oggetto del progetto qui presentato.

Il progetto ha ragioni strategiche ed economiche in quanto:

- L'acido solforico è una materia prima essenziale e la continuità produttiva deve essere salvaguardata da possibili problemi produttivi di fornitori terzi (a volte accaduti)
- I costi di produzione dell'acido solforico sono ampiamente inferiori ai migliori prezzi ottenibili sul mercato (circa 1/3) e grazie al recupero energetico che si ottiene con la produzione di acido solforico sono costituiti quasi esclusivamente da costi fissi e ammortamenti con un'incidenza unitaria molto bassa
- La realizzazione di un impianto di clorodifluorometano a Porto Marghera consentirebbe di evitare la spedizione dell'acido fluoridrico verso lo stabilimento di Francoforte (di cui Alkeemia è proprietaria al 50% con la multinazionale Nobian) e, pertanto, una forte integrazione nello stabilimento di Porto Marghera che dovrà ricevere esclusivamente la materia prima cloroformio (da Nobian – Francoforte), prodotto di gran lunga meno pericoloso rispetto all'acido fluoridrico anidro attualmente spedito via ferro-cisterne.

Oltre ai vantaggi economici e strategici per Alkeemia, con la produzione di acido solforico per autoconsumo e la produzione di clorodifluorometano, si otterranno anche effetti ambientali e di sicurezza molto positivi:

- ambientali, perché le maggiori esigenze di energia elettrica e di vapore, attuali e per i prossimi investimenti previsti da Alkeemia, potranno essere interamente soddisfatti dalla maggiore produzione di energia elettrica dell'impianto di produzione dell'acido solforico che avviene, peraltro, senza alcun impiego di combustibili di natura fossile e di conseguenza senza alcuna emissione di gas serra.
- di sicurezza, perché il trasporto dell'acido solforico è di gran lunga più pericoloso di quello dello zolfo. Per produrre una tonnellata di acido solforico occorrono solamente 330 kg di zolfo e di



conseguenza si riducono drasticamente i rischi legati al trasporto e alla movimentazione, sia per la quantità, sia per la pericolosità dei prodotti trasportati.

Gli effetti economici hanno un importante risvolto, oltre che sui prezzi attuali della materia prima, anche sul costo energetico che attualmente Alkeemia sostiene per le altre proprie produzioni.

Infatti, l'impianto di produzione di acido solforico consentirà di azzerare i costi di energia elettrica oltre che rendere disponibile sul mercato elettrico la sovra produzione, al netto della quota parte consumata dall'impianto di produzione di clorodifluorometano.

Il progetto è soggetto a Valutazione di Impatto Ambientale come definito all'interno dell'allegato III alla Parte II del D. Lgs. 152/06 che prevede la redazione di uno Studio di Impatto Ambientale.

Pertanto, il presente documento è finalizzato a illustrare le caratteristiche dimensionali e tecniche del programma di investimento, inquadrarlo secondo le tutele e i vincoli territoriali vigenti e valutare gli impatti significativi e non significativi legati all'installazione ed al funzionamento.

Il presente documento è redatto secondo i contenuti previsti dall' art.22 e le indicazioni dell'allegato VII alla parte seconda del D. Lgs. 152/06).



2. DESCRIZIONE DELL'AZIENDA E DEL PROGETTO IN PAROLA

L'azienda Alkeemia S.p.A. Leader mondiale nella produzione e vendita di fluoroderivati inorganici per l'industria dell'alluminio ed in molteplici altri settori. È sita nell'area Industriale di Porto Marghera in Via della chimica n.5.

SEDE OPERATIVA

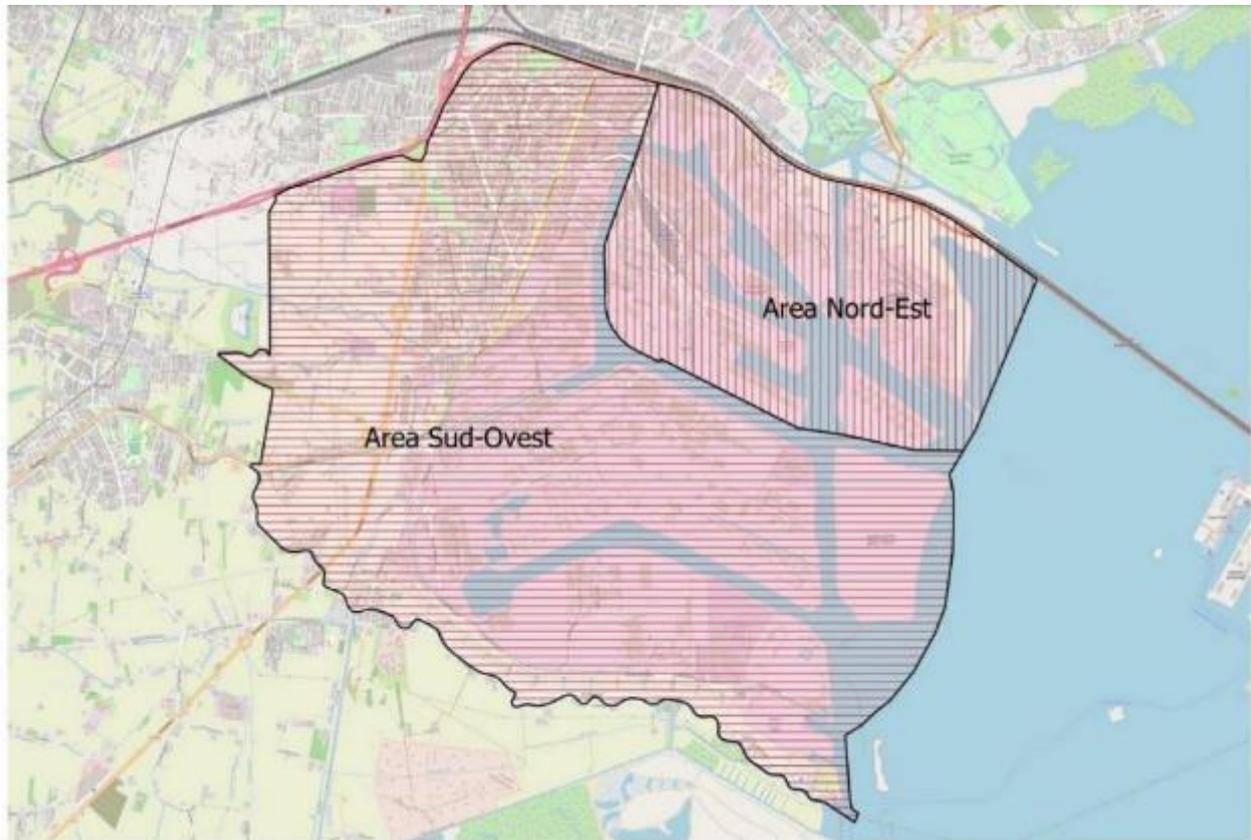
Nome della Società	Alkeemia S.p.A.
Regione	Veneto
Provincia	Venezia (VE)
Comune	Venezia
Indirizzo	Via della Chimica 5 – Porto Marghera (Sede produttiva) Via della Moscova 3, Milano (Sede Legale)
Recapito Telefonico	041 5096840
CAP	30175
CF e P.IVA	10228200969
Legale rappresentante	Ing. Fabrizio Caschili
PEC	alkeemia@legalmail.it



Le coordinate geografiche sono:

Coordinate geografiche
Latitudine da 45°26'54" a 45°27'06" N
Longitudine da 12°13'25" a 12°13'48" E

Attività	m ² totali	Tipo di area
L'azienda si occupa di produzione e stoccaggio di acido fluoridrico puro e in soluzione acquosa, stoccaggio di acido solforico e oleum	124000	Industriale



Suddivisione macroaree del sito industriale di Porto Marghera



Foto 1: immagine Area industriale di Porto Marghera VE, posizione area Alkeemia

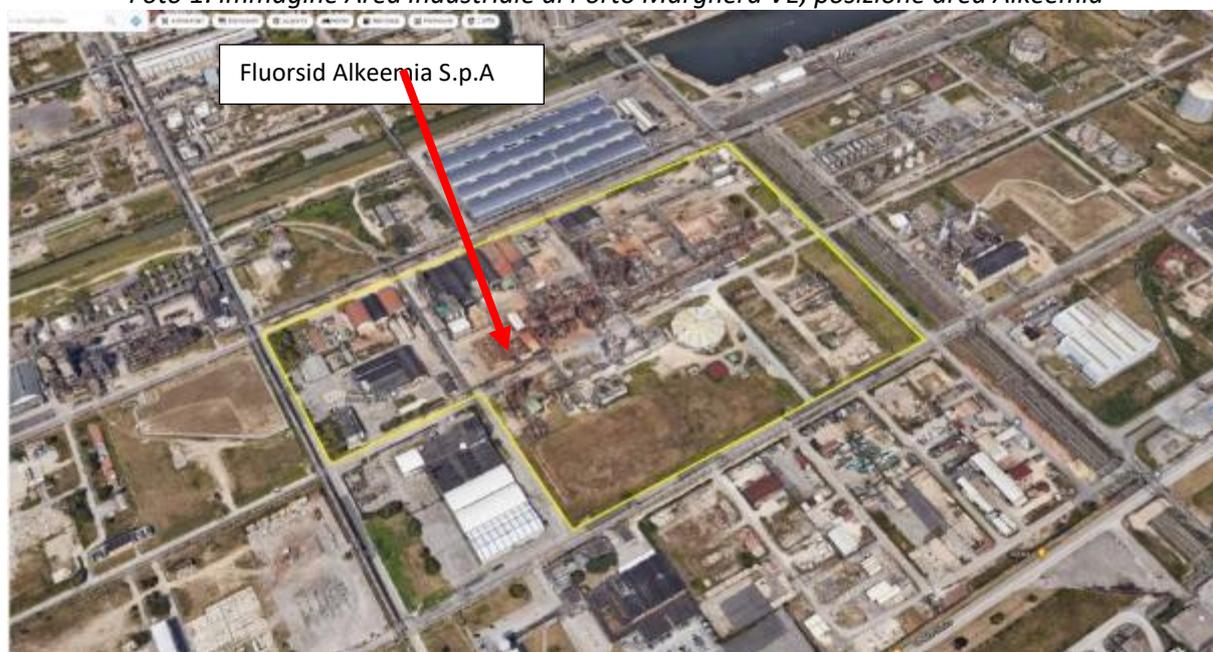


Foto 2: immagine satellitare dell'insediamento produttivo area Alkeemia

Dal punto di vista della viabilità, le connessioni viabilistiche primarie sono rappresentate dall'autostrada A4 "Torino-Trieste", e la tangenziale di Mestre che attraversa il territorio comunale



di Venezia, e dalla Strada Statale n.309 "Romea", che collega Venezia a Ravenna ed attraversa la parte del territorio comunale.

Tra i principali assi viabilistici che interessano il territorio, soprattutto con riferimento a quello urbanizzato, è sicuramente la tangenziale di Mestre e la S309, che scorre lateralmente a ovest attraversa i centri urbani del territorio comunale di Venezia (Mestre, Marghera, Fusina, Malcontenta).

Tra le strade che interessano il territorio provinciale, vi sono inoltre le seguenti S.P.:

1. S.P. n.22 Dolo-Oriago;
2. S.P. n.23 Oriago-Fusina;
3. S.P. n.27 Mira-Spinea;
4. S.P. n.29 Mira-Borbiago;
5. S.P. n.81 rotonda Malcontenta-Spinea.

Esse sono solo parzialmente di tipo extraurbano, in quanto insistono entro gli estesi centri abitati del territorio comunale.

Relativamente alle infrastrutture ferroviarie, si segnala l'importanza della direttrice Padova-Mestre, appartenente alla linea Milano-Venezia, su cui è posizionata la stazione ferroviaria di Mestre Venezia. Questa è localizzata in posizione centrale rispetto ai centri abitati Mestre e Marghera.

Lungo il tratto della linea Milano-Venezia nel in Comune di Venezia per la linea ad alta velocità non sono presenti passaggi a livello, essendo le interferenze con la viabilità risolte con sovrappassi o sottopassi.

Sul territorio comunale insiste inoltre un tratto dalla linea ferroviaria Mestre-Adria, con le stazioni di Oriago; la linea costituisce una diramazione verso sud della direttrice ferroviaria Mestre- Padova sopra descritta.

Dall'esame della Variante al Piano Regolatore Generale per la Terraferma (VPRG) del comune di Venezia si evince che, la zona in cui è ubicata Alkeemia S.p.A., è classificata come "Zona industriale portuale D1.1".

Nell'intorno di 500 metri dal perimetro del complesso, non si rileva la presenza di strutture scolastiche, sanitarie o altri luoghi soggetti ad affollamento.



Si riporta di seguito un estratto della Variante al Piano Regolatore Generale per la Terraferma del comune di Venezia con riferimento allo stabilimento e relativa legenda



Il progetto di modifica in programma prevede i seguenti interventi:

L' intervento impiantistico che interessa l'attuale assetto produttivo riguarda:

- a. La realizzazione di un nuovo impianto produttivo di acido solforico ed oleum a partire da zolfo solido (e sporadicamente da zolfo liquido da cisterna) in luogo di impianto dismesso;
- a. Il recupero di buona parte dell'energia termica prodotta al fine di riutilizzarla in linea e per produrre energia elettrica.



3. CARATTERISTICHE DEL PROGETTO

L' intervento impiantistico che interessa l'attuale assetto produttivo riguarda:

1. La realizzazione di un nuovo impianto produttivo di ACIDO SOLFORICO, a partire da zolfo solido (o da zolfo liquido da cisterna), destinato all'utilizzo interno per la produzione di acido fluoridrico, in un'area di impianto dismesso, con il recupero di gran parte dell'energia termica prodotta al fine di riutilizzarla in linea e per produrre energia elettrica.
2. La realizzazione di un nuovo impianto produttivo denominato CLORODIFLUOROMETANO, in un'area di impianto dismesso, destinato al mercato esterno quale materia prima per la produzione di polimeri fluorurati.

DESCRIZIONE GENERALE IMPIANTO – ACIDO SOLFORICO

La modifica in programma prevede la realizzazione di un nuovo impianto per la produzione di acido solforico con una capacità giornaliera di 218 tonnellate per un totale di ca 72.900 tonnellate annue (corrispondenti ad un periodo 334 gg/anno) riferite a H₂SO₄ al 100% p/p. Quota parte di acido solforico prodotto è convertita in oleum al 22,2%, fondamentale per la produzione interna di acido fluoridrico. La produzione di oleum al 22,2% da acido solforico è di 25.280 ton/anno (espresso in acido solforico al 100% in massa) e, pertanto, la restante quota di acido solforico non trasformata in oleum sarà pari a 47.620 ton/anno.

La potenzialità di progetto dell'impianto è pari a un totale di 72.900 ton/anno, riferita alla produzione di acido solforico al 100% p/p.

L'impianto sarà, inoltre, dotato di un turbogeneratore a vapore, a condensazione totale, per la conversione in energia elettrica del vapore ad alta pressione prodotto nella caldaia di recupero principale.

L'impianto sarà composto dai seguenti sistemi:

- Stoccaggio e movimentazione di zolfo solido sfuso
- Fusione, filtrazione e alimentazione e stoccaggio dello zolfo
- Trattamento dei gas provenienti dalla fusione zolfo



- Combustione dello zolfo, conversione SO_2 / SO_3
- Turbogeneratore a vapore completo di gruppo di condensazione
- Essiccazione aria, assorbimento SO_3 e produzione di acido solforico
- Produzione Oleum al 22,221% di SO_3 disciolta
- Trattamento del gas di coda dell'impianto di produzione di acido solforico e oleum
- Produzione di acqua di raffreddamento per mezzo di torri di raffreddamento evaporative

DESCRIZIONE GENERALE IMPIANTO CLORODIFLUOROMETANO

Nella stessa area in cui è in previsione la realizzazione dell'impianto acido solforico sopra descritto dettagliatamente, l'azienda ha intenzione di realizzare anche una nuova unità produttiva per la sintesi del clorodifluorometano, utilizzando una quota parte dell'acido fluoridrico già prodotto nello stabilimento.

Il processo era già stato utilizzato in passato presso lo stabilimento di Porto Marghera ed è quindi ben conosciuto dal gruppo di lavoro Alkeemia. Si tratterà di un impianto il cui processo produttivo prevede l'esercizio della reazione principale ad alta pressione (20 bar g) e l'inserimento di una unità di termo-ossidazione della sottoproduzione di trifluorometano con il recupero dell'HF così prodotto come soluzione acquosa al 40% p/p.

L'unità è stata dimensionata per la produzione di 24.000 ton/anno di clorodifluorometano ad alta purezza (>99,9% p/p), utilizzando 2 reattori agitati eserciti in parallelo.

L'impianto può essere diviso nelle seguenti unità operative:

- sezione per lo stoccaggio delle materie prime e dei fluidi ausiliari di reazione
- sezione di reazione
- sezione di separazione dei prodotti reazione
- sezione di recupero dell'HCl al 32% p/p
- sezione strippaggio da sottoprodotti/rifiuti
- sezione di termo-ossidazione
- sezione di assorbimento di HF sul fondo della colonna cloridrica



- sezione di rimozione dei cloruri e dell'acidità residua
- sezione di disidratazione con acido solforico concentrato
- sezione di compressione
- sezione di recupero del diclorofluorometano
- sezione di purificazione del clorodifluorometano
- sezione di stoccaggio e rete di raccolta e trattamento degli sfati

Le basi progettuali di ciascun sistema vengono descritte nei paragrafi seguenti.

IMPIANTO ACIDO SOLFORICO

L'impianto di produzione dell'acido solforico impiega quale materia prima lo zolfo, che deve essere in fase liquida (fuso) prima di poter essere alimentato al forno di ossidazione.

La produzione dell'acido solforico avviene per assorbimento in acqua dell'anidride solforica (SO_3), prodotta per ossidazione catalitica dell'anidride solforosa (SO_2), a sua volta prodotta per ossidazione termica dello zolfo.

Le fasi di ossidazione ed assorbimento, nella produzione di acido solforico a partire da zolfo, sono altamente esotermiche. Pertanto, il calore in eccesso prodotto in ciascuna fase del processo viene recuperato nella caldaia di recupero, nel surriscaldatore, negli economizzatori e nel preriscaldatore dell'acqua di alimento caldaia, sotto forma di vapore surriscaldato ad alta pressione (prodotto dalla caldaia che opera a 40 bar g).

Il vapore prodotto viene poi impiegato per la produzione di energia elettrica mediante turbo-generatore o per coprire i fabbisogni/consumi interni. Il processo di produzione dell'acido solforico è progettato per ottenere l'ossidazione dell'anidride solforosa ad anidride solforica con resa superiore al 99,9%, oltre che per massimizzare il recupero del calore di processo per la produzione di vapore.



Le fasi principali nel processo vengono riportate di seguito:

- Combustione (ossidazione termica) dello zolfo (S) con aria e produzione di anidride solforosa (SO₂)
- Ossidazione catalitica dell'anidride solforosa prodotta e conseguente formazione di anidride solforica (SO₃), con una conversione in più stadi in serie (4).
- Produzione di acido solforico mediante assorbimento dell'anidride solforica con H₂O (assorbimento in una soluzione di H₂O e H₂SO₄ concentrata e la successiva diluizione)

Le reazioni chimiche principali sono di seguito riportate:



La reazione di ossidazione da SO₂ a SO₃ avviene in fase gas su un catalizzatore solido (materiale ceramico sul quale è presente il pentossido di vanadio V₂O₅ per i letti catalitici 1/2/3 e il cesio Cs, non in forma di isotopo radioattivo, per il letto n.4). Si tratta di una reazione di equilibrio fortemente esotermica e il raggiungimento di alte rese di conversione è subordinato allo smaltimento del calore di reazione.

Per quanto riguarda la reazione di produzione dell'acido solforico la reazione complessiva è la seguente:



L'acido solforico si forma, pertanto, mediante la reazione tra l'anidride solforica SO₃ e l'acqua.

Di fatto, l'assorbimento di SO₃ in acqua non è facilmente attuabile, a causa del calore estremamente elevato sviluppato dalla reazione. La soluzione tecnologica di norma adottata prevede, infatti, l'assorbimento in una corrente di acido solforico concentrato con il conseguente innalzamento della concentrazione e la successiva aggiunta di acqua alla soluzione di acido concentrato, allo scopo di riportare la concentrazione al valore originale. L'operazione viene condotta in continuo in colonne di assorbimento a pacchi di riempimento.

La materia prima principale dell'impianto è lo zolfo, sia in forma solida che in forma liquida. Lo zolfo solido viene reso disponibile in forma di granuli da 4-6 mm e deve subire un processo di fusione e successiva filtrazione per eliminare le impurezze contenute. Viceversa, lo zolfo liquido non necessita di alcun trattamento e potrà essere utilizzato tal quale nell'impianto. Sia lo zolfo liquido che lo zolfo solido verranno trasportati tramite mezzi dedicati.



PRODUZIONE E STOCCAGGIO ZOLFO LIQUIDO

SISTEMA DI STOCCAGGIO E MOVIMENTAZIONE DI ZOLFO SOLIDO SFUSO : Il sistema qui di seguito descritto è necessario per lo stoccaggio dello zolfo per far operare l'impianto, per ogni campagna di fusione della durata di 5 giorni, e alimentare, quindi, lo zolfo solido al serbatoio di fusione, tramite il nastro trasportatore N 840N e il nastro trasportatore di pesatura N 841N, installati in serie.

Le basi progettuali di questo sistema vengono esposte qui di seguito:

- caratteristiche dello zolfo: materiale solido
- portata operativa dello zolfo solido al serbatoio di fusione: 10,9 t/h (per 9 ore e 15 minuti)
- capacità di stoccaggio della tramoggia di stoccaggio dello zolfo D 840N: 25 m³
- volume utile dello stoccaggio di zolfo solido sfuso 125 m³ x 2

Lo zolfo solido giunge presso l'impianto tramite automezzi dedicati che lo trasportano e depositano nel magazzino situato nell'area di impianto dedicata.

Dal deposito, lo zolfo sfuso viene poi prelevato per mezzo di una speciale pala meccanica e caricato nella tramoggia D 840N per poter essere alimentato al fusore per mezzo del nastro di estrazione zolfo N 840N e del successivo nastro di pesatura e trasferimento N 841N. La velocità del nastro N 840N è regolata mediante un controllore manuale installato sul campo che permette, a sua volta, di controllare la portata di zolfo alimentato al serbatoio di fusione.

L'acidità libera presente nello zolfo solido viene neutralizzata con idrossido di calcio Ca(OH)₂ solido, dosato mediante una coclea di dosaggio calce S 841N. La calce viene prelevata dalla tramoggia D 841N. La velocità della coclea è regolabile sul campo da un regolatore manuale, in modo da controllare la portata in base all'acidità rilevata dello zolfo solido in ingresso.

FUSIONE, FILTRAZIONE E ALIMENTAZIONE E STOCCAGGIO DELLO ZOLFO : Questo sistema è progettato per:

- fondere lo zolfo solido e neutralizzarne l'acidità aggiungendo polvere di idrossido di calcio (calce idrata)
- filtrare lo zolfo fuso mediante un filtro orizzontale apposito per zolfo (preventivamente trattato con una farina fossile di pre-coating) in modo da rimuovere le ceneri contenute e così ottenere uno zolfo fuso avente un contenuto di ceneri inferiore a 20 ppm. Data l'elevata efficienza di



eliminazione delle ceneri è così assicurato un periodo di marcia continua dell'impianto di produzione di acido solforico per 2 anni, prima di una fermata per estrazione e vagliatura del primo letto di catalisi del convertitore R 801N (che dovrà essere fatta a causa del progressivo deposito di materiale solido proveniente dalle impurezze dello zolfo liquido utilizzato)

- stoccare lo zolfo filtrato e alimentarlo, sotto controllo di portata, al forno dello zolfo
- trasferire lo zolfo fuso (nel caso in cui sia disponibile) dagli automezzi cisterna al serbatoio di stoccaggio.

Le caratteristiche principali del sistema sono le seguenti:

Ciclo di filtrazione : In linea (tempo di fusione): 9 ore e 15 minuti ; Pre-coat/pulizia 2 ore; stand-by 12 ore e 45 minuti; Totale 24 ore

Portata dello zolfo solido : 10,9 t/h (101 ton / giorno)

Contenuto di ceneri : In zolfo solido: 2.000 ppm max; In zolfo fuso filtrato: 20 ppm max

Fusore dello zolfo D 842N: Si tratta di un serbatoio, con pareti e fondo realizzati in acciaio al carbonio, e tetto piano realizzato in acciaio inossidabile AISI 316L le cui caratteristiche principali sono le seguenti:

- fondo piatto, dotato di agitatore, completo di serpentine di riscaldamento alimentati a vapore ed estraibili dall'alto, pareti e fondo rivestiti con uno strato di mattoni antiacido e uno di mattoni isolanti
- tempo di residenza dello zolfo nel serbatoio: 9 ore circa.

Serbatoio di accumulo D 843N dello zolfo liquido grezzo, deacidificato e non filtrato : capacità 34 m³ ; serbatoio in acciaio a fondo piatto, dotato di agitatore, completo di serpentine di riscaldamento alimentati a vapore ed estraibili dall'alto, pareti rivestite di mattoni antiacido e strato di isolante termico, pompa verticale immersa per l'alimentazione del filtro dello zolfo; volume geometrico calcolato per permettere lo svuotamento del filtro zolfo F 840N.



Sistema di trattamento a umido delle tracce di inquinanti che possono essere presenti nel gas rilasciato dallo zolfo durante il processo di fusione : La funzione del sistema di lavaggio consiste nell'eliminare le tracce di H_2S (acido solfidrico) dal gas rilasciato durante il processo di fusione dello zolfo mediante il trattamento con una soluzione alcalina e ossidante. Il cielo del serbatoio di fusione D 842N e del serbatoio dello zolfo grezzo D 843N viene mantenuto in leggera depressione mediante il ventilatore di estrazione dei gas di coda P 809N, azionato da un variatore di velocità di rotazione (inverter). I gas aspirati passano attraverso lo scrubber Venturi C 840N e vengono scaricati all'interno del serbatoio D 849N, dove avviene la separazione con la fase liquida.

Il gas attraversa il ciclone dei gas di coda D 851N, per essere poi aspirato dal ventilatore P 840N e scaricato in atmosfera attraverso il camino Z 840N.

Il liquido dal fondo del serbatoio D 849N viene pompato dalla pompa G 847N per alimentare il Venturi scrubber e gli spruzzatori Y 841N1-2-3. Dalla linea premente viene inoltre estratto l'effluente da trasferire al trattamento acque di stabilimento.

La soluzione acquosa circolata è additivata con i seguenti prodotti:

- soluzione di idrossido di sodio (soda caustica $NaOH$), che ha lo scopo di mantenere la soluzione in condizioni di pH alcalino e catturare le tracce di H_2S , producendo Na_2SO_3 (solfito di sodio)
- soluzione di perossido di idrogeno (acqua ossigenata H_2O_2), che in condizioni alcaline reagisce ossidando il solfito di sodio a solfato di sodio Na_2SO_4 .

L'effluente alcalino scaricato contiene quindi il solfato di sodio disciolto ad una concentrazione del 10% in peso, H_2O_2 e $NaOH$ in tracce. Inoltre, nell'effluente è presente anche zolfo solido che deriva dalla solidificazione dello zolfo sublimato e trascinato con il flusso di gas verso il sistema di abbattimento. L'effluente liquido viene scaricato mediante regolazione on/off garantita dalla valvola KV.8515N, che lavora in accordo alle soglie (alto/basso) della regolazione di livello LIC.8515N.

Serbatoio del pre-coat D 844N : capacità $6 m^3$, serbatoio in acciaio a fondo bombato, dotato di agitatore, completo di serpentini di riscaldamento alimentati a vapore ed estraibili dall'alto, strato di isolante termico esterno, boccaporto per il carico manuale della farina fossile di "pre-coat" delle foglie del filtro zolfo e pompa verticale immersa per l'alimentazione del filtro dello zolfo; volume geometrico calcolato per premettere la preparazione della soluzione di farina fossile per la fase di pre-coat.



Filtro zolfo fuso F 840N : filtro orizzontale a foglie rettangolari montate verticalmente. La filtrazione si effettua dall'esterno (lato shell del filtro) verso l'interno di ciascuna foglia, raccogliendo il filtrato su un collettore a cui sono collegate tutte le foglie. Il fasciame e i fondi sono realizzati in acciaio al carbonio e le foglie verticali sono realizzate in acciaio inossidabile. A sua volta l'intero involucro è incamiciato con una camicia esterna costruita in acciaio al carbonio, progettata per l'utilizzo con vapore a 3,5 bar g. All'inizio di ogni ciclo di filtrazione, il filtro viene preparato depositando uno strato di pre-rivestimento (pre-coat) sulla superficie filtrante. A questo scopo, prima di iniziare la filtrazione, viene circolato zolfo liquido contenente una dispersione di farina fossile per il pre-coat. La formazione corretta dello strato di pre-coat sulle foglie del filtro è una condizione necessaria per ottenere il grado di filtrazione richiesto. Contenuto di ceneri nello zolfo filtrato: max 20 ppm.

Serbatoi di stoccaggio dello zolfo fuso, deacidificato e filtrato D 845N-1 e D 845N-2 : di capacità 125 m³ ciascuno, equivalenti in totale a 6 giorni di marcia continua al 100%.

Tubazioni di alimentazione forno : Tali tubazioni rappresentano il collegamento dedicato allo zolfo liquido, complete di camicia esterna di riscaldamento circolata con vapore, per consentire l'alimentazione all'impianto (forno di ossidazione). Il vapore alimentato alle camicie di tali tubazioni ha una pressione paria a 3,5 bar g per consentire di tenere in fase liquida lo zolfo alimentato

Condensa di vapore : Le condense di vapore utilizzato dall'impianto sono scaricate in una rete separata dal circuito di raccolta condense dell'impianto acido solforico al fine di eliminare qualsiasi rischio di contaminazione (con zolfo) della rete di alimentazione della caldaia/vapore MP.

Sistema antincendio per ciascun serbatoio : Realizzato mediante "steam snuffing" ovvero estinzione dell'incendio mediante iniezione diretta di vapore nella parte alta di ciascun serbatoio, sopra al livello di liquido. L'iniezione del vapore viene comandata da valvole attuate, che permettono la manovra sia da DCS che da pulsantiera da campo (in zona sicura). La rilevazione dell'incendio è basata su sensori di temperatura che misurano la temperatura dell'aria all'interno di ciascun serbatoio. I sensori sono connessi al DCS e l'allarme di possibile incendio viene generato



automaticamente se la temperatura dell'aria all'interno del serbatoio supera quella del vapore di riscaldamento. Quest'allarme è inoltre trasmesso in campo mediante avvisatori a sirena.

Durante il funzionamento normale, il vapore a bassa pressione (6 bar g), necessario per la fusione dello zolfo e la conservazione del calore, viene estratto dalla turbina a 6 bar g prodotto o in alternativa viene ottenuto laminando il vapore ad alta pressione prodotto dalla caldaia. Il vapore a 6 bar g viene desurriscaldato mediante iniezione di acqua di caldaia in linea. Il vapore a 3,5 bar g necessario per il mantenimento delle condizioni di temperatura nei serbatoi e tubazioni è ricavato da ulteriore riduzione del vapore a 6 bar g, per essere immesso in una rete dedicata di distribuzione. Durante gli arresti dell'impianto il vapore viene fornito dalla rete di vapore di stabilimento.

Nel serbatoio di fusione dello zolfo D 842N lo zolfo viene fuso e mantenuto agitato mediante l'agitatore A 842N per aumentare l'efficienza del trasferimento di calore ed evitare la sedimentazione delle ceneri e della calce. Il calore necessario per la fusione è ottenuto dalla condensazione del vapore saturo a bassa pressione (6 bar g) e viene trasmesso allo zolfo per mezzo di 4 banchi di serpentini di riscaldamento (items E842N1/2/3/4), individualmente estraibili dall'alto senza necessità di svuotare il serbatoio di fusione. Lo zolfo all'interno del fusore durante il processo di fusione viene mantenuto ad una temperatura di 135-140°C. Quando l'alimentazione dello zolfo solido viene interrotta, una logica attivata nel sistema di controllo provvede allo scambio del vapore alimentato al fusore dalla rete a 6 bar g alla rete a 3,5 bar g. Ciò viene fatto operando le valvole automatiche XV.8427N e XV.8428N. Questo cambio a pressione minore evita di surriscaldare lo zolfo a temperature maggiori di 140°C durante lo stand-by, che ha come conseguenza un aumento considerevole della viscosità, con conseguenti difficoltà di miscelazione e trasporto.

Durante la fusione si possono liberare le seguenti sostanze in fase di vapore:

- Vapore acqueo, proveniente dall'umidità presente nello zolfo solido;
- H₂S (Acido Solfidrico) gassoso in tracce, proveniente dai composti solforati che possono essere presenti nello zolfo solido.

Tali gas, uniti all'aria che entra dalle aperture presenti nel tetto del serbatoio di fusione, verranno aspirati verso il sistema di trattamento dedicato all'abbattimento del vapore e dell'H₂S, prima dello scarico in atmosfera da un camino dedicato. Fatta eccezione per il serbatoio dello zolfo liquido grezzo D 843N, da cui si possono liberare in quantità minore questi gas, i serbatoi posti a valle della



fusione nel processo contengono solo zolfo deacidificato e filtrato e pertanto non rilasciano gas contenenti inquinati.

Lo zolfo fuso proveniente dal D 842N viene trasferito per overflow al serbatoio dello zolfo liquido grezzo D 843N. Il serbatoio è equipaggiato con 2 banchi di riscaldamento (E 843N1-2), per la conservazione del calore, alimentati in continuo con vapore a 3,5 bar g. Lo zolfo si conserva nel serbatoio ad una temperatura di 140°C. Lo zolfo liquido proveniente dal serbatoio di fusione e contenuto nel tank D 843N è pompato in continuo verso il filtro dello zolfo fuso F 840N per mezzo della pompa verticale sommersa G 842N, fissata mediante flangiatura al coperchio superiore del serbatoio. Lo zolfo filtrato viene parzialmente riciclato, mentre la portata controllata dalla regolazione di livello del serbatoio D 843N (loop LIC.8440N) è inviata direttamente ai serbatoi di stoccaggio D 845N1-2. Lo zolfo all'interno dei serbatoi di stoccaggio si mantiene ad una temperatura di 140°C mediante riscaldamento garantito da tre banchi di riscaldamento per ciascun serbatoio (items E 846N1-2-3 e E 846N4-5-6), alimentati in continuo con vapore a 3,5 bar g.

Il sistema di pre-coat è composto dal serbatoio di pre-coat D 844N, provvisto di agitatore A 844N e di pompa verticale G 844N. Il serbatoio è riscaldato mediante i banchi E 844N1/2, per mantenere il liquido a 140°C. Si utilizza come additivo di pre-coat una farina fossile (Terra Diatomacea), che garantisce le proprietà granulometriche e di permeabilità necessarie per ottenere zolfo filtrato contenente meno di 20 ppm di ceneri. Una quantità prefissata di 30 kg di questo prodotto viene caricata manualmente nel serbatoio D 844N, con frequenza giornaliera, per mezzo di una portella prevista allo scopo sul tetto piano dell'apparecchio in cui è già presente zolfo liquido mantenuto in movimento per mezzo dell'agitatore. La miscela di pre-coat e di zolfo liquido viene pompata al filtro e quindi dal filtro ritorna nel serbatoio per mezzo di un insieme di tubazioni e valvole che realizzano un circuito chiuso (ritorno dal filtro al serbatoio di pre-coat stesso). Il serbatoio D 844N è inoltre equipaggiato di 2 serpentini di riscaldamento (E 844N1-2), per la conservazione del calore, alimentati in continuo con vapore ridotto a 3,5 bar g. In questo modo lo zolfo è mantenuto alla temperatura di 140°C.

Lo zolfo liquido filtrato stoccato è disponibile per l'utilizzo all'impianto di acido solforico. L'alimentazione al forno zolfo è garantita dalle pompe ad ingranaggi G 845N1-2 (una in funzione, la seconda in stand-by). L'alimentazione è controllata in portata costante mediante il loop FIC.8008N, che misura la portata di zolfo liquido verso il forno zolfo B 801N.



È prevista anche la possibilità di importare zolfo liquido già deacidificato da raffineria per mezzo di autobotti. Questo zolfo verrà scaricato direttamente nei serbatoi di stoccaggio D 845N1-2 per mezzo di una pompa dedicata.

La pompa di circolazione G 847N è dotata di tenuta meccanica flussata ad acqua industriale. Il flussaggio si attiva automaticamente a pompa in marcia, interrompendosi a pompa ferma. L'acqua di flussaggio della tenuta della pompa viene recuperata come acqua di diluizione.

PRODUZIONE DI ACIDO SOLFORICO

ESSICCAMENTO DELL'ARIA DI PROCESSO E COMBUSTIONE ZOLFO : L'aria atmosferica, aspirata dal compressore principale P 801N, attraversa il filtro F 801N e la torre di essiccamento C 801N, ove viene essiccata mediante contatto con una corrente con acido solforico al 98,5% che è fortemente igroscopico. Una parte del calore sensibile dell'acido solforico della torre di essiccamento, per effetto della diluizione, viene trasferita all'aria. Questo calore sensibile, più il calore di compressione prodotto dal compressore principale, aumenta la temperatura dell'aria in ingresso al forno zolfo orizzontale B 801N.

Lo zolfo, allo stato fuso, viene alimentato in controllo di portata (FIC.8008N) al forno zolfo B 801N tramite la pompa G 845N1-2 (una operativa, l'altra di scorta) installate in aspirazione ai serbatoi di stoccaggio zolfo liquido D 845N1-2. L'alimentazione dello zolfo fuso avviene con uno speciale sistema di lance a vapore che provvedono all'atomizzazione per garantire efficienze di ossidazione elevate.

La temperatura della corrente aria/SO₂ in uscita dal forno zolfo B 801N (1.126°C) è superiore a quella necessaria per l'ingresso al convertitore R 801N (420 °C), pertanto il gas viene inviato (lato tubi) alla caldaia di recupero E 801N, ove il calore in eccesso viene usato per produrre vapore saturo a 40 bar g circa. Il controllo di temperatura del gas in uscita dalla caldaia è effettuato mediante un bypass laterale. La temperatura del vapore è funzione della pressione di vapore mantenuta nella caldaia.

CONVERSIONE SO₂ E ASSORBIMENTO SO₃ : Il convertitore R 801N è una tipica colonna di ossidazione SO₂ con 4 letti catalitici adiabatici con raffreddamento (esterno) inter-stadio. Tra il terzo ed il quarto stadio di ossidazione, il gas parzialmente convertito viene inviato all'assorbimento inter-



stadio realizzato mediante la colonna di assorbimento intermedia C 802N, ove la quasi totalità dell' SO_3 presente viene rimossa. L'allontanamento dell' SO_3 dalla miscela gassosa consente di spostare a destra la reazione di equilibrio di ossidazione, garantendo così una elevatissima conversione dell' SO_2 iniziale.

L'efficienza di conversione viene garantita dall'utilizzo di un catalizzatore basato su Vanadio (letti 1-2-3) e su un catalizzatore al Cesio e Vanadio (letto 4), entrambi di ultima generazione, prodotto da uno dei leader mondiali del settore.

La corrente gas aria/ SO_2 entra alla temperatura di 420°C circa nel primo stadio del convertitore R 801N dove, per effetto della reazione adiabatica di conversione, la temperatura della miscela reagente si innalza considerevolmente all'interno del reattore.

Il gas in uscita dal primo stadio a 620°C circa viene alimentato lato mantello al surriscaldatore E 807N, ove viene riportato a 430°C mediante scambio termico con vapore (circolante lato tubi) proveniente dalla caldaia E 801N, prima di essere alimentato al secondo stadio. Il controllo della temperatura del gas in ingresso al secondo stadio viene effettuato in automatico mediante il controllore TIC.8009N operante sulle valvole di ingresso e bypass del vapore diretto ai due banchi del surriscaldatore E 807N.

Il gas in uscita dal secondo stadio del convertitore a 515°C circa viene raffreddato a 430°C mediante passaggio (lato tubi) nello scambiatore di calore inter-stadio caldo E 804N prima di essere inviato al terzo stadio. La temperatura del gas all'ingresso del terzo stadio viene controllata mediante il controllore TIC.8013N operante sulla valvola di bypass della corrente fredda circolante lato mantello.

Il gas in uscita dal terzo stadio a 450°C viene raffreddato a 294°C mediante passaggio (lato mantello) nello scambiatore di calore inter-stadio freddo E 803N e successivamente a 166°C nell'economizzatore E 806N prima di essere alimentato alla colonna C 802N. Il gas uscente dalla colonna di assorbimento intermedia a 82°C viene poi inviato allo scambiatore inter-stadio freddo E 803N (lato tubi) uscendo da questo a 279°C , per poi attraversare lo scambiatore inter-stadio caldo E 804N (lato mantello) ed entrare a 390°C al quarto stadio del convertitore R 801N.

Il controllo della temperatura è ottenuto in automatico mediante il controllore TIC.8024N, operante sulla valvola di bypass TV.8024N.



Il gas in uscita dal quarto stadio del convertitore viene raffreddato all'interno dell'economizzatore E 805N, preriscaldando così l'acqua di alimento caldaia e inviato quindi alla colonna di assorbimento finale C 803N.

Nella torre di assorbimento finale, la SO_3 viene assorbita in H_2SO_4 al 98.5%. Il gas esausto in uscita dalla colonna di assorbimento finale, contenente massimo 140 ppm in volume di SO_2 , viene infine inviato al trattamento dei gas di coda per il lavaggio alcalino finale prima del rilascio in atmosfera.

PRODUZIONE DI ACIDO SOLFORICO : La configurazione di questo impianto prevede due colonne di assorbimento SO_3 (colonne C 802N e C 803N) e una colonna di essiccazione aria (C 801N) mediante assorbimento dell'umidità atmosferica in acido solforico. Tutte le 3 colonne, essiccante C 801N, la colonna di assorbimento intermedia C 802N e la colonna finale C 803N, operano con acido solforico al 98,5% in peso. L'acido prodotto dall'assorbimento della SO_3 nelle tre colonne viene inviato al serbatoio comune D 802N.

La concentrazione dell'acido nel serbatoio D 802N viene mantenuta in continuo al valore richiesto (98,5%) mediante l'aggiunta di acqua di diluizione, effettuata in controllo di concentrazione (AIC.8004N). La temperatura media dell'acido all'ingresso del serbatoio comune D 802N, che si innalza per l'effetto esotermico dell'assorbimento e della diluizione, viene riportata al valore richiesto in ingresso alle colonne mediante raffreddamento negli scambiatori a piastre E 809N/1-2, uno di riserva all'altro.

Dal serbatoio comune D 802N l'acido solforico, al 98,5% di concentrazione in peso, viene inviato alle colonne C 801N/C 802N /C 803N tramite la pompa di riciclo G 804N/1 (data la criticità del servizio, una seconda pompa, G 804N/2, è prevista in stand-by), previo raffreddamento a 66°C in due scambiatori in serie (E 808N e E 809N/1-2). Ciascuna colonna viene alimentata in controllo di portata (controllori FIC.8002N/8802N/8005N rispettivamente).

Sono state previste due linee di bypass degli scambiatori E 808N e E 809N/1-2 che consentono di ottenere l'acido a 82°C per le tre colonne.

La portata di acido solforico prodotto, da trasferire dal D 802N a stoccaggio, viene prelevata in controllo di livello (LIC.8001N/8013N) a valle degli scambiatori E 809N/1-2. L'acido viene accumulato quindi nel serbatoio polmone D 810N.



Una delle pompe booster G 807N/1-2 rilancia l'acido solforico attraverso lo scambiatore E 810N, dove l'acido viene raffreddato da 66°C a 40°C, e infine al limite di batteria. Anche in questo caso la quantità di acido trasferito viene controllata mantenendo costante il livello dell'acido nel serbatoio D810N.

La colonna essiccante C 801N, la colonna assorbente intermedia C 802N, la colonna assorbente finale C 803N ed il serbatoio comune D 802N sono interamente realizzati in ZeCor Z, un acciaio speciale ad alto contenuto di silice specificamente sviluppato per l'utilizzo in acido solforico concentrato (92-99%) e temperatura fino a 150°C. Lo stesso materiale viene utilizzato per la realizzazione dei distributori dell'acido, delle griglie delle colonne C 801N, C 802N e C 803N e delle tubazioni in cui circola l'acido al 98,5%

Il riempimento delle colonne che garantisce il corretto contatto tra il gas e l'acido è fatto di selle Intalox da 3" realizzate invece in ceramica antiacido.

Nella parte alta della colonna essiccante, sopra al distributore dell'acido, alloggia un separatore di gocce tipo "demister" realizzato in fibra di teflon+ ZeCor.

Nella parte alta delle colonne intermedia C 802N e finale C 803N è presente, inoltre, una serie di filtri ad altissima efficienza destinati a rimuovere le nebbie di acido più fini quindi garantire un cammino esente da nebbie acide.

DEMINERALIZZAZIONE ACQUA, PRODUZIONE VAPORE ED ENERGIA ELETTRICA : Il calore prodotto dai fenomeni esotermici all'interno delle unità di processo viene recuperato per quanto praticabile (ovvero quando il livello termico ne renda utile il recupero) per la produzione di vapore surriscaldato a 409°C e 40 bar g tramite la caldaia E 801N e il surriscaldatore E 807N. Il vapore prodotto viene utilizzato per la produzione di energia elettrica mediante espansione nella turbina a condensazione J 801N, operante alla pressione di scarico di 0,1 bar.

Una parte del vapore alimentato alla turbina può essere ridotto ad un livello di pressione intermedio mediante estrazione laterale a 6 bar g ed impiegato per scopi di processo all'interno della fabbrica. Le condizioni di lavoro nella caldaia di recupero E 801N e nel surriscaldatore E 807N, richiedono un trattamento di demineralizzazione e degasaggio dell'acqua di alimento allo scopo di eliminare tutti i componenti che avrebbero effetti corrosivi sulle apparecchiature.

L'acqua di alimento caldaia è acqua demineralizzata che proviene dal serbatoio D 804N (che raccoglie il ritorno del condensato della turbina J 801N ed eventuale make-up di acqua



demineralizzata prodotta da apposito package): da qui, l'acqua demi viene trasferita tramite la pompa G 809N/1 (la G 809N/2 resta in stand-by) attraverso lo scambiatore a piastre E 813N, dove viene preriscaldata da 45°C a 87°C, per poi essere mandata al degasatore D 805N.

Una piccola parte della corrente di acqua demineralizzata in mandata dalla G809N/1 viene impiegata come acqua di diluizione nell'unità di produzione acido solforico.

Il calore di preriscaldamento dell'acqua di alimento caldaia viene fornito da acqua demineralizzata circolante in ciclo chiuso tramite la pompa G 813N/1 (la pompa G 813N/2 resta in stand-by) attraverso gli scambiatori E 813N (che preriscalda l'acqua di alimento a spese dell'acqua del ciclo chiuso) e E 808N (dove l'acqua del ciclo chiuso sottrae calore all'acido al 98.5% che ritorna al D802N). L'acqua di alimento, a 87°C, viene quindi inviata al degasatore D 805N. All'interno del degasatore D 805N, l'acqua di alimento viene riscaldata a 110°C mediante insufflaggio diretto di vapore. All'uscita dal degasatore l'acqua di alimento, esente da ossigeno e CO₂, viene additivata di un opportuno riducente (oxygen scavenger) nonché di un sequestrante (tripolifosfato o simile).

A valle del degasatore D 805N le pompe G 810N/2-2 provvedono a trasferire l'acqua degasata al circuito della caldaia ad alta pressione E 801N.

Circuito caldaia E 801N: all'interno degli economizzatori E 805N ed E 806N, l'acqua di alimento viene riscaldata sino a 254 °C mediante scambio termico con la corrente di gas uscente dal quarto stadio di conversione SO₂. Dall'uscita dagli economizzatori, l'acqua di alimento passa al corpo cilindrico della caldaia di recupero E 801N ove viene vaporizzata dalla corrente di SO₂ (uscente a 1126°C dal forno zolfo B 801N).

Il vapore uscente dal corpo cilindrico viene poi surriscaldato sino a circa 409°C all'interno del surriscaldatore E 807N tramite scambio termico con il gas uscente dal primo stadio di conversione SO₂, per arrivare poi in turbina a circa 40 bar g.

Il turbo-gruppo J 801N riceve il vapore proveniente dal circuito della caldaia E801N uscente dal surriscaldatore E 805N a 40 bar g. Il vapore in turbina viene fatto espandere sino alle condizioni di scarico (0.1 bara e circa 40°C): il lavoro utile all'albero della turbina viene utilizzato dall'alternatore ad essa accoppiato che produce energia elettrica in eccesso rispetto al consumo dell'impianto che quindi può essere immessa in rete.

Il vapore esausto scaricato dalla turbina viene condensato all'interno del condensatore E 812N e quindi trasferito al serbatoio di raccolta D 804N. Un gruppo di eiettori mantiene le condizioni di



vuoto (0.1 bara) all'interno del condensatore garantendo l'evacuazione in continuo di eventuali incondensabili presenti nel sistema.

PRODUZIONE DI OLEUM 22,221% : La produzione di oleum alla concentrazione 22,221% SO₃ libera viene ottenuta nella torre C 804N dedicata, alimentata da una portata di gas derivata dal collettore gas che alimenta la colonna di assorbimento intermedia C 802N. Questa portata di gas si trova a 166°C ed ha una concentrazione in SO₃ del 11,5 % volume. La torre ha al suo interno un riempimento realizzato con selle ceramiche Intalox 3", dove avviene il contatto tra il liquido che proviene dal distributore posto sopra il riempimento stesso ed il gas che risale. Le apparecchiature che compongono il sistema oleum sono la torre oleum C 804N, lo scambiatore di raffreddamento oleum E 823N, il serbatoio comune oleum D 803N, le pompe di circolazione oleum G 806N1-2 (una in marcia l'altra in stand-by). In questa sezione l'acido solforico al 98,5% viene convertito in oleum con il 22,221% di SO₃ libera. La produzione si ottiene mettendo in contatto, nella colonna C 804N, l'oleum che viene riciclato dal fondo colonna alla testa. Il gas che contiene la SO₃ fluisce in controcorrente dal basso verso l'alto. La SO₃, molto solubile in acido solforico, viene assorbita nel liquido producendo oleum più concentrato che viene poi riportato al 22,221% aggiungendo acido solforico al 98,5% in controllo di concentrazione per mezzo degli analizzatori AI.8003A/3BN. La temperatura viene anch'essa mantenuta costante a 40°C grazie allo scambiatore di calore refrigerante E 823N, che rimuove il calore generato dall'assorbimento di SO₃. Lo scambiatore è installato nel collettore che collega la pompa di circolazione G 606N1-2 alla colonna C 804N. Lo scambiatore di calore E 823N è un refrigeratore a piastre in Hastelloy C276 e con un design "semi-saldato" (cioè il lato oleum è completamente saldato ma il lato dell'acqua è a guarnizioni per consentire lo smontaggio e la pulizia delle piastre, quando necessario).

L'oleum prodotto viene quindi estratto sotto il controllo del livello del serbatoio D 803N (LIC.8175N) che controlla l'invio del prodotto estratto dal collettore di circolazione verso il limite di batteria.

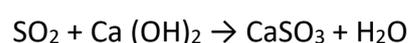
La portata ricircolata verso la torre oleum C 804N è anch'essa mantenuta costante mediante il loop FIC.8178N. Il gas in uscita dalla torre oleum si trova a 49°C e contiene ancora una rilevante quantità di SO₃ in quanto l'assorbimento della SO₃ nell'oleum è un fenomeno di dissoluzione fisica e non una reazione chimica irreversibile come la produzione di acido solforico per reazione tra SO₃ e acqua. Questa portata viene rinviata al collettore di alimentazione della torre di assorbimento intermedia C 802N, mediante derivazione fatta a valle della derivazione utilizzata per l'ingresso in torre oleum.



In questo modo, il gas che si forma per miscelazione con il gas non prelevato ha una concentrazione del 10.5% vol. SO₃ ed una temperatura di 144°C. La portata di gas verso la torre oleum viene controllata agendo sulla valvola di controllo HV.8006N. Chiudendo progressivamente la valvola si favorisce un incremento della portata di gas verso la torre oleum; viceversa aprendo progressivamente questa valvola la portata verso la torre oleum diminuisce. La portata di gas ha a sua volta un effetto immediato sulla produzione oraria di oleum al 22,221%.

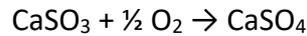
TRATTAMENTO DEI GAS DI CODA : Il gas proveniente dalla torre finale C 803N viene alimentato al sistema di abbattimento, che utilizza latte di calce (soluzione di idrossido di calcio) per catturare la SO₂ residua presente nel gas di coda dell'impianto di acido solforico. L'idrossido di calcio (Ca (OH)₂) ed i prodotti della reazione con la SO₂ sono insolubili e quindi sono presenti nel fluido di lavaggio come solidi sospesi. Pertanto, lo scrubber è stato progettato considerando che i fluidi che circolano contengono una percentuale elevata di solidi sospesi. La tecnologia prescelta è il DynaWave della Dupont-MECS. In questo sistema il contatto tra il fluido di lavaggio, immesso mediante un ugello di dimensioni elevate che spruzza la sospensione contenente il latte di calce ed il gas da trattare/prodotti della reazione avviene in controcorrente all'interno della colonna di lavaggio (C 806N). Il "lavaggio dei gas" in controcorrente crea una zona di contatto intimo tra le gocce e il gas che ottimizza l'efficienza di captazione evitando qualsiasi rischio di intasamento. Per questa applicazione è stato previsto un sistema con due ugelli montati uno sopra l'altro. Questo garantisce un'efficienza di captazione molto elevata in grado di assorbire anche grandi fluttuazioni nel contenuto di SO₂ del gas in ingresso dovute ad una condizione di avviamento o comunque di anomalia transitoria nel funzionamento del convertitore dell'impianto di acido solforico. Dopo il contatto, la miscela di gas e gocce di sospensione viene convogliata, in equi-corrente, verso l'ingresso del serbatoio di separazione D 818N posto a valle. Il liquido e i solidi sospesi ricadono in basso, mentre il gas trattato fluisce verso l'alto. Il fondo della colonna è equipaggiato con degli agitatori posti lateralmente che mantengono in movimento il fondo e prevengono la precipitazione dei solidi sospesi. Alla base viene iniettata anche aria che ha la funzione di ossidare il prodotto della reazione tra la SO₂ e l'idrossido di calcio.

Il trattamento è mirato a ridurre la concentrazione di SO₂ del 90%, portandosi a valori di 10 ppm circa. Lo schema di reazione è il seguente:





Il solfito di calcio è un prodotto insolubile che precipita in forma idrata $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Nell'ambiente di reazione viene ulteriormente convertito completamente attraverso la reazione successiva:



dove l'ossigeno è fornito per aggiunta di aria mediante la soffiante P 809N, che insuffla aria ambiente all'interno del livello liquido del serbatoio D 818N. Il solfato a sua volta forma un precipitato in forma idrata $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gesso), che costituisce un prodotto stabile ed inerte. Per prevenire la precipitazione dei solidi, sono installati sul fondo del serbatoio D 818N due agitatori identici "side-entry", items A 818N1-2. Il gas trattato viene purificato dai trascinamenti di gocce mediante due demister di tipo "chevron" i quali, per evitarne l'intasamento dovuto alla deposizione di solidi, vengono periodicamente lavati con acqua priva di solidi proveniente da fonte esterna. Il gas trattato viene quindi aspirato mediante il ventilatore P 810N, che provvede quindi a compensare le perdite di carico dovute all'attraversamento nel sistema DynaWave. Il gas viene quindi smaltito attraverso il camino dell'impianto B 803N, dove è installato un analizzatore in continuo per il monitoraggio della concentrazione di SO_2 e O_2 .

Il sistema DynaWave è alimentato in continuo da:

- una portata di soluzione di idrossido di calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) diluita al 5% in peso: questo flusso è regolato attraverso una logica on/off che apre/chiede la valvola di blocco KV.8276N, installata sulla relativa linea di alimento. La logica lavora in accordo alla misura di pH della soluzione rilevato dai due analizzatori AI.8276AN e AI.8276BN.
- una portata di acqua industriale: questo flusso è controllato dal livello all'interno del serbatoio D 818N; il livello è monitorato dai trasmettitori LIC.8272AN e LIC.8272BN, agendo sulla valvola di controllo installata sulla relativa linea di alimento.

Inoltre, il controllo di densità della soluzione (trasmettitore DI.8270N) gestisce lo spurgo della soluzione per apertura/chiusura della valvola automatica on/off KV.8270N, installata sulla linea di spurgo verso un successivo trattamento effluenti. La portata di spurgo è inoltre monitorata dal trasmettitore FI.8271N.

Il sistema comprende inoltre due pompe di circolazione (ciascuna dedicata ad un ugello di spruzzamento), pompe G 819N1-2, che prelevano la soluzione dal fondo per inviarla su una tubazione dedicata al relativo ugello.



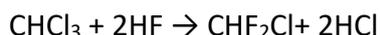
ACQUA DI RAFFREDDAMENTO : L'acqua di raffreddamento è impiegata nell'unità di produzione acido e nell'unità del turbogeneratore, dai refrigeratori del circuito acido E 809N1/2, dell'acido prodotto al 98,5% E 810N, dell'oleum circolato E 823N, dai refrigeratori dell'olio lubrificante del compressore principale P 801N, dal condensatore di turbina E 812N dai refrigeratori del circuito olio lubrificante della turbina E 851N1/2, dal condensatore delle tenute e da vari altri refrigeratori.

Il sistema delle torri di raffreddamento è progettato per fornire acqua di raffreddamento a 28°C e lavora con un Δt dai 10°C ai 14°C. Il sistema si compone di tre torri uguali, items Z 805N1-2-3. Ciascuna torre di raffreddamento è una torre in controcorrente dotata di ventilatori assiali (items P 805N1-2-3). Ciascun ventilatore è dotato di allarme per eccessive vibrazioni. La struttura è in cemento, mentre i corpi di riempimento sono in materiale plastico. Due griglie in serie dotate di differenti luci di passaggio, installate nel bacino di raccolta, impediscono l'ingresso alle pompe di riciclo di eventuali corpi estranei. Le due griglie possono essere pulite mantenendo le torri in marcia. I ventilatori assiali, a velocità fissa, sono comandati da motori elettrici. Ciascun ventilatore è dotato di allarme per eccessive vibrazioni. Le tre pompe di distribuzione dell'acqua di torre (G 811N-1-2-3) sono pompe centrifughe orizzontali (due in marcia, una di riserva in stand-by). Prima di alimentare le torri di raffreddamento, l'acqua da raffreddare è raccolta nel Serbatoio di Rilancio D 811N, che è una vasca interrata in calcestruzzo. La vasca raccoglie l'acqua di raffreddamento in uscita dagli scambiatori e alimenta le pompe di rilancio G 814N/1-2. Le due pompe di rilancio dell'acqua di raffreddamento (G 814N1/2) sono centrifughe verticali (una in marcia l'altra di riserva). L'acqua rilanciata dalle pompe verticali alimenta le torri di raffreddamento. Dopo il passaggio attraverso le torri di raffreddamento, l'acqua si raccoglie nella vasca di raccolta dedicata. Il livello nella vasca di raccolta è monitorato dal trasmettitore LIC.8157N. Il livello è mantenuto costante dall'apporto di acqua industriale, mediante una linea dedicata in cui la portata è controllata da una valvola di controllo operata dal loop di controllo di livello. La conducibilità dell'acqua di raffreddamento è anch'essa controllata, in quanto dà un indice del contenuto di Sali disciolti. Il loop di controllo della conducibilità AIC.8163N pilota la valvola di controllo che regola lo spurgo in fogna dell'acqua di raffreddamento. L'acqua di raffreddamento è infine additivata da prodotti chimici a funzione antincrostante e biocida. L'additivazione è fatta mediante il package Y 803N.



IMPIANTO CLORODIFLUOROMETANO

Nella stessa area in cui è in previsione la realizzazione dell'impianto acido solforico sopra descritto dettagliatamente, l'azienda ha intenzione di realizzare anche una nuova unità produttiva per la sintesi del clorodifluorometano, utilizzando parte dell'acido fluoridrico prodotto dallo stabilimento. La reazione, che avviene in presenza di un catalizzatore, è la seguente:



Il processo era già stato utilizzato in passato presso lo stabilimento di Porto Marghera ed è quindi ben conosciuto dal gruppo aziendale Alkeemia. Si tratterà di un impianto il cui processo prevede la reazione eseguita ad alta pressione (20 bar g) con una sezione di termo-ossidazione della sottoproduzione di trifluorometano con il recupero dell'HF così prodotto come soluzione acquosa al 40%.

Il clorodifluorometano è la materia prima per la produzione di polimeri fluorurati (PTFE, comunemente chiamato con il nome commerciale Teflon) e a tali utilizzi esso verrà inviato.

L'impianto può essere diviso nelle seguenti zone operative:

1. SEZIONE STOCCAGGIO MATERIE PRIME E FLUIDI AUSILIARI DI REAZIONE
2. SEZIONE REATTIVA
3. SEZIONE DI SEPARAZIONE PRODOTTI REAZIONE
4. SEZIONE DI RECUPERO HCl al 32%
5. SEZIONE STRIPPAGGIO HCl DA SOTTOPRODOTTI/RIFIUTI
6. SEZIONE DI TERMOSSIDAZIONE
7. SEZIONE DI ASSORBIMENTO HF SU FONDO COLONNA CLORIDRICA
8. SEZIONE DI RIMOZIONE DELL'ACIDITA' RESIDUA
9. SEZIONE DI DISIDRATAZIONE CON ACIDO SOLFORICO CONCENTRATO
10. SEZIONE DI COMPRESSIONE
11. SEZIONE DI RECUPERO DICLOROFLUOROMETANO
12. SEZIONE DI PURIFICAZIONE CLORODIFLUOROMETANO
13. SEZIONE DI STOCCAGGIO
14. SEZIONE RETE SFIATI



DESCRIZIONE DEL PROCESSO

REAZIONE : Tale sezione è costituita da un reattore agitato (CSTR) dove è contenuto un catalizzatore a base di pentacloruro di antimonio ($SbCl_5$) che favorisce le reazioni di fluorurazione dei clorometani. La produzione del clorodifluorometano viene ottenuta fluorurando, appunto, il cloroformio a cui vengono sostituiti due atomi di cloro con due di fluoro.

Ovviamente la reazione porta anche alla formazione sia di prodotti ipofluorurati (diclorofluorometano o R21) che iperfluorurati (trifluorometano o R23).

I composti ipofluorurati debbono essere riciclati al reattore per completare la reazione, mentre gli iperfluorurati debbono essere estratti e ridotti alla minima quantità in quanto aumentano il consumo specifico di materia prima.

Perciò la sezione di reazione comprende anche una colonna (stripper) che provvede a rimandare nel reattore gli ipofluorurati e ad estrarre i prodotti di reazione e gli iperfluorurati.

La temperatura di reazione è il parametro fondamentale per ottenere la potenzialità desiderata e pertanto, aumentandola la potenzialità aumenta, ma contemporaneamente tende ad aumentare anche la sottoproduzione di iperfluorurati. Storicamente si sceglie una temperatura che porti ad una sottoproduzione di trifluorometano attorno al 3-4% (circa 100-120°C, in funzione anche dall'attività del catalizzatore).

La pressione di esercizio e la temperatura del fluido di raffreddamento fissano di fatto la composizione del flusso uscente. Infatti, supponendo di utilizzare come fluido raffreddante l'acqua di torre ad una temperatura massima di 30°C, possiamo ottenere una temperatura di condensazione di $T = 35^\circ C$. In queste condizioni se si volesse condensare solo i prodotti di reazione (clorodifluorometano, trifluorometano e HCl) sarebbe necessaria una pressione attorno ai 28 bar g. Normalmente questi impianti operano a pressioni attorno ai 10 bar g (ma anche inferiori) ma si ritrovano casi operatività a pressione di 20 bar g (processo Buss).

Si è comunque scelta quest'ultima come pressione di esercizio in quanto, in queste condizioni, il flusso uscente dalla testa della colonna di stripping conterrà anche un certo quantitativo di diclorofluorometano.

Poiché sia il clorodifluorometano, sia il diclorofluorometano formano un azeotropo di minima temperatura con l'HF, la produzione avrà questo minimo quantitativo di HF che dovrà essere eliminato.



Il catalizzatore durante l'uso perde una certa quantità di cloro che deve essere costantemente reintegrato nel reattore.

Inoltre, nel reattore tendono ad accumularsi dei prodotti pesanti in ingresso con le materie prime (arsenico, acido solforico, prodotti organici pesanti) che tendono ad inibire l'attività del catalizzatore per cui ogni tanto si eseguono le seguenti operazioni:

- riduzione degli organici per iperfluorurazione ad alta temperatura.
- riduzione degli inorganici per spurgo di parte del catalizzatore

Quando anche queste operazioni sono insufficienti a ripristinare l'attività del catalizzatore si deve procedere al rinnovo della carica.

RECUPERO HCL : La separazione dell'HCl dai rimanenti reagenti può essere effettuata per distillazione ma comunque (anche con la pressione così elevata) la temperatura di testa colonna sarà attorno ai -11°C. Ciò significa che sarà necessario installare una sezione frigorifera che permetta l'ottenimento di un fluido frigorifero ad una temperatura di -18/-20°C in effetti siccome l'HCl e il trifluorometano hanno praticamente la stessa temperatura di ebollizione, la separazione dell'HCl avviene assieme al sottoprodotto iperfluorurato.

Sul fondo della colonna si raccoglieranno gli azeotropi del clorodifluorometano, del diclorofluorometano (poco) e del cloro sfuggito dalla sezione di reazione.

Il dimensionamento di questa colonna è eseguito in modo tale da ottenere l'assenza di HF in testa e l'assenza di HCl sul fondo, realizzando una colonna con corpi di riempimento strutturati che consentono di ottenere un'altezza equivalente di un piatto teorico per il trasferimento di materia (HETP) relativamente basso.

La miscela di testa viene riscaldata (a temperatura ambiente) e inviata ad un assorbitore a film cadente (in grafite) dove si provvede alla produzione dell'HCl 33%.

L'acqua (demi) di assorbimento viene alimentata ad una colonna (a corpi di riempimento) che provvede a lavare i gas uscenti dall'assorbitore scaricando all'assorbitore stesso.

Dalla testa della colonna uscirà un flusso costituito da trifluorometano umido che verrà inviato alla sezione di termo-ossidazione.



ELIMINAZIONE DELL'HF : Per eliminare l'HF presente nel prodotto di fondo sarà necessario lavare quest'ultimo con acqua, facendo evaporare il fondo della colonna cloridrica. Ciò viene realizzato abbassando la pressione del liquido a 2 bar g e riscaldandolo prima mediante il gas uscente dalla testa degli stripper (questo permette di raffreddare l'alimentazione alla colonna riducendo il riflusso) e poi mediante un riscaldatore a vapore.

Il prodotto evaporato viene lavato in una colonna a corpi di riempimento, con il riciclo del fondo in testa e con lo scarico gestito da un analizzatore. L'ingresso dell'acqua demi (gestito per mantenere costante il livello di fondo) verrà alimentato ad una colonnina che provvede al lavaggio dei fumi uscenti dalla colonna di assorbimento e scaricando verso quest'ultima.

Uno scambiatore (in grafite) installato sulla corrente di riciclo provvede a estrarre il calore di diluizione del prodotto.

RIMOZIONE ACIDITÀ RESIDUA E CLORO : La completa neutralizzazione del flusso uscente, che contiene solo prodotti organici e il cloro residuo, viene realizzato in due colonne a corpi di riempimento alimentate con una soluzione caustica di fosfato trisodico (la soda specie se concentrata decompone il clorodifluorometano). L'assorbimento del cloro con una soluzione caustica porta alla formazione di un ipoclorito che deve essere ridotto a cloruri per azione del bisolfito di sodio alimentato alla testa della prima colonna.

ESSICCAMENTO : L'organico uscente dalle colonne di neutralizzazione è saturo di umidità che deve essere estratta mediante lavaggio con acido solforico concentrato (98%).

È necessario che l'acido solforico utilizzato abbia un basso contenuto di SO₂ (circa 1 ppm) pena l'inquinamento del prodotto finale.

Il lavaggio viene eseguito in 2 colonne in serie sotto producendo dell'acido solforico esausto che dopo successiva concentrazione (con oleum) potrà essere alimentato all'impianto di produzione HF. I gas così ottenuti vengono fatti passare per un letto di allumina che elimina eventuali acidità trascinate e dopo passaggio in un filtro (per eliminare eventuali polveri trascinate) viene inviato in aspirazione al compressore.

COMPRESSIONE : Per poter condensare il prodotto utilizzando acqua di torre (e quindi T cond = 35°C) sarà necessario comprimere i gas essiccati ad una pressione attorno ai 11 bar g. In effetti, però,



non è necessario condensare il prodotto prima di inviarlo in ingresso alla colonna di distillazione. Scegliendo opportunamente il punto di ingresso in colonna (e dimensionandola adeguatamente) il prodotto compresso può essere inviato direttamente nella colonna distillazione recuperando l'entalpia in esso contenuta in colonna, che non dovrà essere quindi fornita dal ribollitore di fondo e che quindi risulterà di minori dimensioni, consumando inoltre meno vapore (energia).

Il compressore necessario dovrà essere a secco per non inquinare il prodotto trattato.

DISTILLAZIONE : Si tratta di due colonne per la rimozione dei prodotti leggeri (trifluorometano) e dei prodotti pesanti (diclorofluorometano).

La prima colonna dovrà operare alla pressione di mandata del compressore e provvederà alla separazione dei prodotti pesanti (tipicamente diclorofluorometano) che poi verranno rimandati allo stripper di reazione.

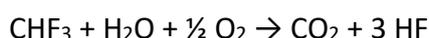
La seconda dovrà separare gli eventuali leggeri (tipicamente trifluorometano) tramite una pressione più elevata, per cui il prodotto di testa della prima colonna dovrà essere ripreso da una pompa ed inviato alla seconda.

Inoltre, poiché la temperatura critica del trifluorometano è attorno ai 26°C, per la condensazione sarà necessario utilizzare un fluido refrigerante.

TERMOSSIDAZIONE DEL TRIFLUOROMETANO : Il sottoprodotto trifluorometano, estratto assieme all'HCl dalla testa della colonna cloridrica, dopo essere stato liberato dall'HCl mediante lavaggio con acqua, viene inviato alla termo-ossidazione.

Il flusso in ingresso viene portato ad una temperatura di 1300°C per combustione controllata di metano.

In queste condizioni il trifluorometano si decompone trasformandosi in CO₂ e HF secondo la reazione:



L'acqua necessaria per la reazione viene fornita in eccesso dalla reazione di combustione del metano. I prodotti uscenti vengono raffreddati in un raffreddatore (quencher) e poi lavati da una corrente di soluzione di HF (in riciclo dal fondo mediante raffreddamento in uno scambiatore in grafite). Dal fondo della colonna viene estratta una soluzione al 40% in peso di HF, mentre in testa viene reintegrata acqua demineralizzata.



Il flusso lavato viene inviato ad una ulteriore colonna di lavaggio a soda caustica che provvede alla cattura della CO₂ con produzione di carbonato di sodio.

Quest'ultimo verrà poi inviato alla sezione di trattamento acqua dello stabilimento per il controllo del contenuto di calcio.

Il gas che esce dall'assorbitore HF verrà alimentato, infatti, nell'assorbitore a NaOH al 10% in peso. La soluzione caustica sarà riciclata per rimuovere la CO₂ che sarà trasformata in Na₂CO₃ e scaricata in soluzione acquosa al 16,32% che sarà utilizzata in un futuro per l'ottimizzazione del trattamento acque.

Il calore di reazione dei processi di lavaggio verrà rimosso da uno scambiatore ad acqua di raffreddamento sulla linea di circolazione della soluzione caustica.

Il gas pulito passerà, quindi, attraverso un eliminatore di nebbia per rimuovere qualsiasi nebbia HF generata nel processo di lavaggio, utilizzando eliminatori di nebbia a diffusione browniana, che consentono di ottenere un'efficienza di recupero estremamente elevata su tutte le particelle liquide subcroniche.

Dopo la rimozione della nebbia, il gas secco passerà poi attraverso un soffiatore a tiraggio indotto (TBC) e ventilato attraverso il camino.

STRIPPING REFLUI : Dalla sezione di lavaggi si generano tre flussi (HF in acqua al 40%, soda esausta e acido solforico esausto) che possono essere leggermente inquinati da prodotti organici.

Per tale motivo essi vengono inviati a tre colonne di stripping dove gli organici vengono rimossi da un flusso d'aria che costituirà l'aria comburente inviata al termo-ossidatore per la combustione del metano.

I prodotti strippati verranno mandati a dei serbatoi di transito per poi essere inviati alle rispettive destinazioni.

La soluzione di HF al 40% verrà inviata al serbatoio delle vendite, l'acido solforico ritornerà al serbatoio di riconcentrazione, mentre la corrente di soda esausta verrà inviata al trattamento acque.

RETE SFIATI : Quasi tutte le apparecchiature dell'impianto sono progettate a pressione e quindi dotate di valvola di sicurezza e alcune apparecchiature sono interessate da flussi acidi che hanno necessità di essere inviate ad un sistema di abbattimento. A tale scopo verrà predisposto un idoneo



abbattitore statico contenente una soluzione al 10% di idrossido di potassio (KOH) in grado di assorbire l'eventuale acidità contenuta nel flusso.

Le valvole di sicurezza degli stoccaggi di materie prime e prodotti finiti, non essendo interessati da prodotti tossici, verranno inviate direttamente all'atmosfera.

Tutti gli altri sfiati o effluenti in uscita dal processo dovranno essere convogliati alla sezione di termossidazione.

GRUPPO FRIGORIFERO : Sia nella colonna cloridrica che nella seconda colonna di distillazione è necessario l'utilizzo di un fluido refrigerante a bassa temperatura e a tale scopo si provvederà ad installare uno skid di refrigerazione per la produzione di salamoia ad una temperatura di -18°C .

La maggior parte della potenza verrà utilizzata nel condensatore della colonna cloridrica anche perché, se quest'ultima funzionasse correttamente, la seconda colonna di distillazione potrebbe non essere necessaria o essere sostituita con un semplice degasaggio.

La potenza termica stimata è pari a circa 300.000 kcal/h.

SEZIONE REAZIONE STRIPPING : Le materie prime (HF e cloroformio) verranno alimentate in regolazione di portata mediante un opportuno controllo del loro rapporto e il peso del reattore permetterà di determinare le eventuali correzioni.

Il dosaggio di cloro (pure realizzato in controllo di portata) verrà gestito in base all'analisi del contenuto di cloro in ingresso alle colonne di neutralizzazione.

La temperatura di reazione andrà a dosare il vapore nella camicia di riscaldamento del reattore, mentre la pressione di testa stripper provvederà a inviare il prodotto alla colonna cloridrica.

La temperatura di testa provvederà, inoltre, al dosaggio del liquido di raffreddamento sullo scambiatore di testa.

Il riflusso alla colonna non avrà nessuna regolazione ma sarà misurato.

COLONNA CLORIDRICA : I flussi provenienti dai due sistemi di reazione verranno convogliati allo scambiatore in ingresso che provvederà a raffreddare il flusso entrante mediante evaporazione del prodotto di fondo. Il flusso condensato e lo sfiato residuo verranno inviati ad appositi ingressi alla colonna cloridrica.



Un regolatore di temperatura appositamente posizionato lungo la colonna provvederà a dosare il vapore al ribollitore mentre il livello di fondo consentirà di prelevare il prodotto da inviare ai lavaggi. La portata di riflusso viene dosata in regolazione di portata, mentre la temperatura del flusso uscente doserà la portata di fluido refrigerante al condensatore.

Il livello dell'accumulatore di testa provvederà ad inviare il flusso di testa all'assorbimento.

ASSORBIMENTO ACIDO CLORIDRICO : La temperatura in uscita al riscaldatore provvederà a dosare il vapore di riscaldamento.

La concentrazione del prodotto uscente dall'assorbitore andrà (in split range) a regolare il riciclo e il prelievo della produzione inviato al serbatoio di stoccaggio.

La variazione del livello nell'accumulatore di fondo andrà a dosare l'alimentazione di acqua demi alla colonnina di finitura lavaggio che di fondo scaricherà all'assorbitore.

L'uscita della colonna (contenente praticamente solo R23) verrà riscaldata ed inviata allo stripping dei prodotti esausti.

LAVAGGI : Il prodotto di fondo della cloridrica verrà vaporizzato nello scambiatore di ingresso colonna e successivamente riscaldato alla temperatura di esercizio mediante dosaggio di vapore al riscaldatore.

L'analizzatore di fondo della colonna di assorbimento HF provvederà all'invio della soluzione al serbatoio di stoccaggio mentre il livello di fondo alimenterà l'acqua alla colonnina di finitura.

La temperatura di fondo colonna andrà a regolare l'acqua inviata allo scambiatore sul riciclo.

Il pH di fondo della prima colonna di neutralizzazione provvederà allo scarico della soluzione esausta mentre il livello di fondo alimenterà la soluzione in testa alla seconda colonna. Il livello di fondo di quest'ultima invierà la soluzione alla prima colonna.

Un analizzatore del cloro residuo provvederà all'alimentazione della soluzione di bisolfito in testa alla prima colonna.

Analogamente nelle colonne di disidratazione, la concentrazione dell'acido sul fondo della prima colonna provvederà al prelievo della soluzione esausta mentre il livello di fondo alimenterà l'acido fresco in testa alla seconda colonna. Il livello di fondo di quest'ultima scaricherà la soluzione alla prima colonna.

La pressione di tutto il treno dei lavaggi verrà regolata dall'inverter del compressore.



DISTILLAZIONE : La pressione della prima colonna viene fissata regolando la portata d'acqua al condensatore.

Fissata in regolazione di portata il riflusso della colonna il livello dell'accumulatore di testa regola l'invio alla seconda colonna.

La temperatura di controllo regola la portata di vapore al ribollitore, mentre il livello di fondo provvede allo scarico verso il serbatoio di stoccaggio.

Nella seconda colonna la pressione regola lo sfiato verso la colonna cloridrica e il livello dell'accumulatore varia la portata di fluido refrigerante al condensatore.

Anche in questo caso la temperatura di controllo regola la portata al ribollitore mentre il livello di fondo provvede allo scarico della produzione.

STRIPPAGGIO ORGANICI : L'R23, debitamente riscaldato, verrà inviato a delle colonnine di stripping che provvedono all'eliminazione degli organici eventualmente adsorbiti nei seguenti flussi:

Produzione SHF 40%

- Scarico Fosfato tricalcico esausto
- Scarico solforico esausto.

Lo sfiato gassoso uscente dalle colonnine viene inviato alla sezione di termo-ossidazione.

TERMOSSIDAZIONE : Il metano necessario al termo-ossidatore verrà dosato per mantenere la temperatura di reazione; l'aria di combustione viene dosata in base un fissato rapporto con il metano.

La temperatura in uscita dallo scambiatore viene regolata variando la portata d'acqua allo scambiatore.

La regolazione della colonna di abbattimento è simile a quella di produzione SHF 40% con il prelievo di fondo regolato dall'analizzatore; l'invio di acqua demi regolato dal livello di fondo e la portata d'acqua allo scambiatore sul riciclo regolata dalla temperatura di fondo colonna.

La colonna di neutralizzazione finale avrà lo scarico regolato sul pH di fondo colonna e l'invio di soda fresco regolato dal livello di fondo.



4. FINALITÀ E REQUISITI DEL PROGETTO DI MONITORAGGIO AMBIENTALE

Gli obiettivi e le conseguenti attività che devono essere programmate ed adeguatamente caratterizzate nel PMA sono:

1. la verifica dello scenario ambientale di riferimento utilizzato nello SIA e la caratterizzazione delle condizioni ambientali da confrontare con le successive fasi di monitoraggio mediante la rilevazione dei parametri caratterizzanti lo stato delle componenti ambientali significativi e le relative tendenze in atto prima dell'avvio dei lavori per la realizzazione dell'opera (monitoraggio delle condizioni attuali).
2. verifica previsionale degli impatti ambientali contenute nello SIA e delle variazioni dello scenario di base mediante la rilevazione dei parametri presi a riferimento per le componenti ambientali soggette ad un impatto significativo a seguito dell'attuazione dell'opera nelle sue diverse fasi (monitoraggio degli effetti ambientali in corso d'opera e post-operam); tali attività permetteranno di :
 - verificare l'efficacia delle misure di mitigazione previste nello SIA per ridurre la significatività degli impatti ambientali individuati in fase di cantiere e di esercizio;
 - individuare eventuali impatti ambientali non previsti o di entità superiore rispetto alle previsioni contenute nello SIA e programmare le opportune misure correttive per la loro gestione/risoluzione;
3. comunicazione degli esiti delle attività di cui ai punti precedenti (alle autorità preposte ad eventuali controlli, al pubblico).

L'elaborato soddisfa di conseguenza i seguenti requisiti:

- contiene la programmazione spazio-temporale delle attività di monitoraggio e la definizione degli strumenti da utilizzare;
- indica le modalità di rilevamento ed uso della strumentazione coerenti con la normativa vigente;
- prevede l'utilizzo di metodologie validate e di comprovato rigore tecnico-scientifico;
- individua parametri ed indicatori facilmente misurabili ed affidabili rappresentativi delle varie situazioni ambientali;



- definisce la scelta del numero, delle tipologie e della distribuzione territoriale delle stazioni di misura in modo rappresentativo delle possibili entità delle interferenze e della sensibilità/criticità dell'ambiente interessato;
- indica la frequenza delle misure da effettuare, stabilita adeguatamente rispetto alle componenti che si intendono monitorare.
- prevede la trasmissione periodica delle informazioni e dei dati in maniera strutturata e georeferenziata, di facile utilizzo ed aggiornamento, e con possibilità sia di correlazione con eventuali elaborazioni modellistiche, sia di confronto con le valutazioni contenute nello Studio di Impatto Ambientale;
- perviene ad un dimensionamento del monitoraggio proporzionato all'importanza e all'impatto delle opere in progetto.

Il PMA focalizza le modalità di controllo indirizzandole su parametri e fattori maggiormente significativi, la cui misura consenta di valutare il reale impatto delle sole opere in progetto sull'ambiente.

Il piano di monitoraggio ha come riferimento il S.I.A. e gli approfondimenti di carattere specialistico che lo accompagnano per l'acquisizione del provvedimento autorizzativo unico regionale ai sensi dell'art. 27-bis del D.Lgs.152/06 e ss.mm.ii.

Esso è pertanto impostato per matrice ambientale anche su base modellistica:

- Modelli di verifica SQA
- Modelli o matrici di calcolo dei flussi di traffico

e rappresenta uno strumento flessibile in grado di adattarsi ad un'eventuale riprogrammazione o integrazione delle stazioni di monitoraggio, frequenze di misura e parametri da ricercare.

L'attuazione del piano di monitoraggio e controllo (PMC) è di competenza Alkeemia che si occuperà di eseguire, un'attività di autocontrollo degli impatti, nonché la verifica dell'efficacia delle azioni di mitigazione poste in atto se necessarie.

Il Piano di Monitoraggio Ambientale (PMA) è sviluppato con la seguente articolazione temporale:

1. monitoraggio ante-operam (AO) per la definizione dello stato di fatto e dei valori di riferimento; ha lo scopo di verificare lo stato di fatto descritto nello SIA nonché di rappresentare la situazione di partenza da confrontare con i successivi rilevamenti per valutare gli effetti indotti dagli interventi (riferimento al PMC aziendale) .



2. monitoraggio in corso d'opera (CO), che in questo caso comprende le attività di cantiere ancora da realizzare;
3. monitoraggio post-operam (PO), per il controllo della fase di esercizio dell'opera. Il fine è quello di controllare i livelli di ammissibilità, di confrontare i valori degli indicatori misurati in fase post-operam con quelli rilevati nella fase ante-operam e di verificare l'efficacia delle misure di mitigazione e compensazione adottate. La fase post-operam può presentarsi articolata in più periodi. Un primo periodo detto di adeguamento si estende dalla fine delle attività di cantiere e di inizio della messa a regime della produzione; segue la fase di esercizio a regime propriamente detta

il soggetto attuatore responsabile delle attività di monitoraggio è il proponente del progetto il quale, per la corretta esecuzione delle attività di monitoraggio e di coordinamento delle diverse fasi, prevedrà il coinvolgimento di figure professionali di seguito indicate :

- Alkeemia Spa : Responsabile ambientale per le attività di monitoraggio (come previsto da PMC)
- Alkeemia Spa : coordinatore operativo delle attività di monitoraggio e reporting (come previsto da PMC)
- Alkeemia Spa : incaricato del monitoraggi in atmosfera (come previsto da PMC)
- Alkeemia Spa : incaricato del monitoraggi del traffico materie prime e prodotti finiti
- Alkeemia Spa : incaricato dell'attuazione di eventuali misure di mitigazione

Il Responsabile Scientifico per le Attività di Monitoraggio sarà individuato e nominato da Alkeemia S.p.A. ed avrà i seguenti compiti:

- direzione sotto il profilo generale ed amministrativo delle attività relative al monitoraggio delle diverse componenti previste nel PMA;
- verifica della conformità della documentazione tecnica risultante dal monitoraggio con quanto previsto nel piano di monitoraggio stesso;
- comunicazione all'Autorità competente ed all'Ente di controllo dell'avvio delle misurazioni;
- predisposizione e trasmissione della documentazione destinata all'Ente di controllo;
- comunicazione tempestiva all'Autorità Competente ed all'Ente di controllo di eventuali



- anomalie riscontrate durante l'attività di monitoraggio, dalle quali possano risultare impatti negativi ulteriori e diversi, ovvero di entità significativamente superiore, rispetto a quelli previsti e valutati nel provvedimento di valutazione di impatto ambientale, e coordinamento delle azioni da svolgere in caso di tali impatti imprevisti;
- definizione, in caso di necessità ed in accordo con il Coordinatore Operativo delle attività di monitoraggio PMC, di opportuni interventi correttivi alle attività di monitoraggio da porre in atto previa comunicazione e validazione dell'Ente di controllo.

Il Coordinatore Operativo delle attività di monitoraggio sarà individuato da Alkeemia S.p.A. fra le proprie risorse ed avrà i seguenti compiti:

- attività di interfaccia con le società esecutrici degli interventi di progetto;
- attività di interfaccia con le società esterne esecutrici dei monitoraggi;
- attività di interfaccia con le Autorità coinvolte o preposte al controllo;
- controllo del flusso delle informazioni;
- produzione di report periodici con cadenza trimestrale;
- coordinare le attività relative alle analisi di laboratorio;
- interpretare e valutare i risultati delle campagne di misura;
- effettuare tutte le ulteriori elaborazioni necessarie alla leggibilità ed interpretazione dei risultati;



5. PIANO DI MONITORAGGIO AMBIENTALE

5.1 INDIVIDUAZIONE DELLE COMPONENTI AMBIENTALI E CRITERI GENERALI DI SVILUPPO DEL PMA

Le componenti ambientali che saranno oggetto di monitoraggio sono state individuate in accordo con quanto previsto dalle “Linee guida per la predisposizione del Progetto di Monitoraggio Ambientale (PMA) delle opere soggette a procedure di VIA (D. Lgs. 152/2006 e s.m.i., D. Lgs. 163/2006 e s.m.i.)” redatte dal Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare con la collaborazione dell’ISPRA e del Ministero dei Beni e delle Attività Culturali e del Turismo e rilasciate in data 16.06.2014.

Lo Studio d’Impatto Ambientale ha identificato le componenti ambientali più sensibili in relazione alla natura dell’opera ed alle potenziali interferenze per le quali si ritiene opportuno lo svolgimento di attività di monitoraggio.

Per il progetto in parola le componenti ed i fattori ambientali sono così identificati:

- a. Atmosfera: ricaduta di emissioni inquinanti in atmosfera per l’inserimento di 4 nuovi camini
- b. Traffico: modifica della capacità operativa della rete statale ferroviaria e fluviale interna dell’area petrolchimica interessata dalla mobilità del territorio di materie prime e prodotti finiti provenienti dallo stabilimento.

5.2 ATMOSFERA

5.2.1 *NORMATIVA DI RIFERIMENTO*

La normativa di interesse per quanto concerne il monitoraggio della componente Atmosfera fa riferimento ai seguenti Decreti:

- D.Lgs. 13 agosto 2010, n. 155 “Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell’aria ambiente e per un’aria più pulita in Europa”. e alle sue successive modifiche e integrazioni per quanto riguarda la qualità dell’aria;
- D. Lgs 152/2006 e ss.mm.ii. per quanto attiene le modalità di monitoraggio delle emissioni



5.2.2 FASE: ANTE-OPERAM

Viene considerato il Piano di Monitoraggio e Controllo come elemento di Monitoraggio Ambientale AO in continuità a quanto già svolto dallo stabilimento.

POSSIBILI IMPATTI ACIDO SOLFORICO - CLORODIFLUOROMETANO

5.2.3 FASE: CANTIERE OPERATIVO

In fase di cantiere CO le emissioni in atmosfera possono essere riconducibili a:

- Circolazione dei mezzi di cantiere;
- Dispersione polveri.

Gli inquinanti emessi dai mezzi di cantiere sono quelli tipici emessi dalla combustione dei motori diesel dei mezzi, principalmente CO e NOx.

Sono previste, misure specifiche di prevenzione, quali ad esempio l'impiego di contenitori di raccolta chiusi, la protezione dei materiali polverulenti, l'impiego di processi di movimentazione con scarse altezze di getto, l'ottimizzazione dei carichi trasportati e delle tipologie di mezzi utilizzati, il lavaggio o pulizia delle ruote dei mezzi per evitare dispersione di polveri e fango, in particolare prima dell'uscita dalle aree di lavoro e l'innesto su viabilità pubblica.

Sulla base di quanto esposto si può ragionevolmente indicare che l'impatto derivante dalla fase di cantiere sulle emissioni in atmosfera può considerarsi trascurabile, assimilabile al traffico industriale dell'area.

5.2.4 FASE: POST OPERAM

L'azienda attualmente è autorizzata da provvedimento di AIA rilasciato dalla città metropolitana di Venezia con determinazione n. 3139/2021 a convogliare in atmosfera le emissioni generate dal sito produttivo attraverso i punti di emissione identificati con i numeri. 191,192/a, 192/b, 194, 195, 537, 544, 554, 680, 772, 773, 774 e 775 (oltre alle emissioni dei camini 001, 002, 003 oggetto di modifica non sostanziale, già assentita, per cui i lavori di realizzazione sono in corso per l'installazione della sottosezione di reazione per la produzione di acido fluoridrico).



In generale si evidenzia che l'autoproduzione della materia prima acido solforico comporta una riduzione delle emissioni derivanti dal traffico veicolare degli automezzi dedicati all'approvvigionamento di tale materia prima da fornitori esterni.

Con l'installazione dei nuovi impianti saranno inseriti i punti di emissione così denominati:

- 004, camino di scarico dei gas trattati nel sistema di trattamento effluenti gassosi da serbatoi di zolfo liquido filtrato.
- 005, camino principale impianto di produzione acido solforico e oleum.
- 006, camino di preriscaldamento fornace, discontinua e non in esercizio durante la normale operatività dell'impianto, ma durante la fase di startup, esente da autorizzazione.
- 007, camino principale impianto di produzione clorodifluorometano.

Di seguito si riporta una tabella con le caratteristiche dei 4 camini e le analisi che sono previste per il controllo ambientale della produzione.

camino	coordinate	Portata Nm ³ /h	Descrizione
004	5 036 845 N 2 303 145 E	2047	Scrubber stoccaggi - Trattamento effluenti gassosi da serbatoi di zolfo liquido filtrato
005	5 036 845 N 2 303 115 E	17150	Scrubber finale SAP - Impianto di produzione acido solforico
006	5 036 740 N 2 303 095 E	9445	Bruciatore di preriscaldamento - Emissione discontinua
007	5 036 820 N 2 302 135 E	367	Sfiati TOX - Impianto di produzione clorodifluorometano

Camino	Altezza [m]	Diametro nominale [m]	Parametri ricercati	Valori di progetto
004	20	0,28	Temperatura	55°C
			Pressione	1,0 bar a
			H ₂ O	104 g/kg – 215 kg/h



Camino	Altezza [m]	Diametro nominale [m]	Parametri ricercati	Valori di progetto
			Acido solfidrico (H ₂ S)	20 ppm
005	50	1,02	Temperatura	27 °C
			Pressione	1,01 bar a
			H ₂ O (vapore)	454,91 kg/h – 3,64 % v/v
			Azoto (N ₂)	17884 kg/h – 91,95 % v/v
			Ossigeno (O ₂)	980,76 kg/h – 4,41 % v/v
			Anidride solforosa (SO ₂)	0,48 kg/h – 0,001 % v/v (11 ppmv)
006	9	0,60	Temperatura	400°C
			Pressione	0,0 bar
			H ₂ O	8,80 % v/v
			Azoto (N ₂)	74,78 % v/v
			Ossigeno (O ₂)	12,94 % v/v
			CO ₂	3,48 % v/v
			Portata	11.900 kg/h – 9445 Nm ³ /h
007 [emissioni convogliate ossidatore termico – BAT 2]	27	0,25	Temperatura	30
			Pressione	1,01 bar a
			CO	In attesa del dato dal fornitore del TOX
			H ₂ O	30,85 kg/h – 2,72 % w/w
			Cloruri (HCl)	-
			O ₂	130,48 kg/h – 11,50 % w/w
			SO ₂	-
			N ₂	963,80 kg/h – 84,98 % w/w
			TCOV	In attesa del dato dal fornitore del TOX
			NO _x	100 mg/Nm ³ (da confermare da parte del fornitore del TOX)
			Fluoruri (HF)	-
			CO ₂	9,04 kg/h – 0,80 % w/w



Camino	Altezza [m]	Diametro nominale [m]	Parametri ricercati	Valori di progetto
			Portata	1.134 kg/h – 905 Nm ³ /h

I fluoruri e la CO₂ non sono considerati nelle BAT 2 ma costituiscono emissione potenziale specifica per il processo e, pertanto, sono ritenuti (da Alkeemia) parametri di controllo significativi.

Il progetto si ritiene non possa generare alterazione dello stato quali-quantitativo dei reflui gassosi emessi. L'azienda continuerà a monitorare periodicamente attraverso il Piano di Monitoraggio e Controllo (PMC) la concentrazione degli inquinanti nelle emissioni, come previsto dall'autorizzazione in possesso.

Sulla base di quanto sopra esposto si può ritenere che l'impatto della fase di esercizio con la matrice Emissioni in atmosfera possa ritenersi trascurabile, a fronte di un sistema di trattamento e abbattimento degli sfiati che garantisce il rispetto delle BAT di settore sia dal punto di vista dei valori di emissione, sia dal punto di vista delle tecnologie applicate.



5.3 TRAFFICO E VIABILITÀ

5.3.1 FASE: ANTE-OPERAM

Viene considerato il Piano di Monitoraggio e Controllo come elemento di Monitoraggio Ambientale AO in continuità a quanto già svolto dallo stabilimento.

POSSIBILI IMPATTI ACIDO SOLFORICO - CLORODIFLUOROMETANO

Le connessioni viabilistiche primarie sono rappresentate dall'autostrada A4 "Torino-Trieste", dalla tangenziale di Mestre che attraversa il territorio comunale di Venezia, e dalla Strada Statale n.309 "Romea", che collega Venezia a Ravenna e attraversa la parte del territorio comunale.

I principali assi viabilistici che interessano il territorio, soprattutto con riferimento a quello urbanizzato sono sicuramente la tangenziale di Mestre e la S309, che scorre lateralmente a ovest e attraversa i centri urbani del territorio comunale di Venezia (Mestre, Marghera, Fusina, Malcontenta).

Tra le strade che interessano il territorio provinciale, vi sono inoltre le seguenti S.P.:

- S.P. n.22 Dolo-Oriago;
- S.P. n.23 Oriago-Fusina;
- S.P. n.27 Mira-Spinea;
- S.P. n.29 Mira-Borbiago;
- S.P. n.81 rotonda Malcontenta-Spinea.

Esse sono solo parzialmente di tipo extraurbano, in quanto insistono entro gli estesi centri abitati del territorio comunale.

Relativamente alle infrastrutture ferroviarie, si segnala l'importanza della direttrice Padova-Mestre, appartenente alla linea Milano-Venezia, su cui è posizionata la stazione ferroviaria di Venezia Mestre. Questa è localizzata in posizione centrale rispetto ai centri abitati di Mestre e Marghera.

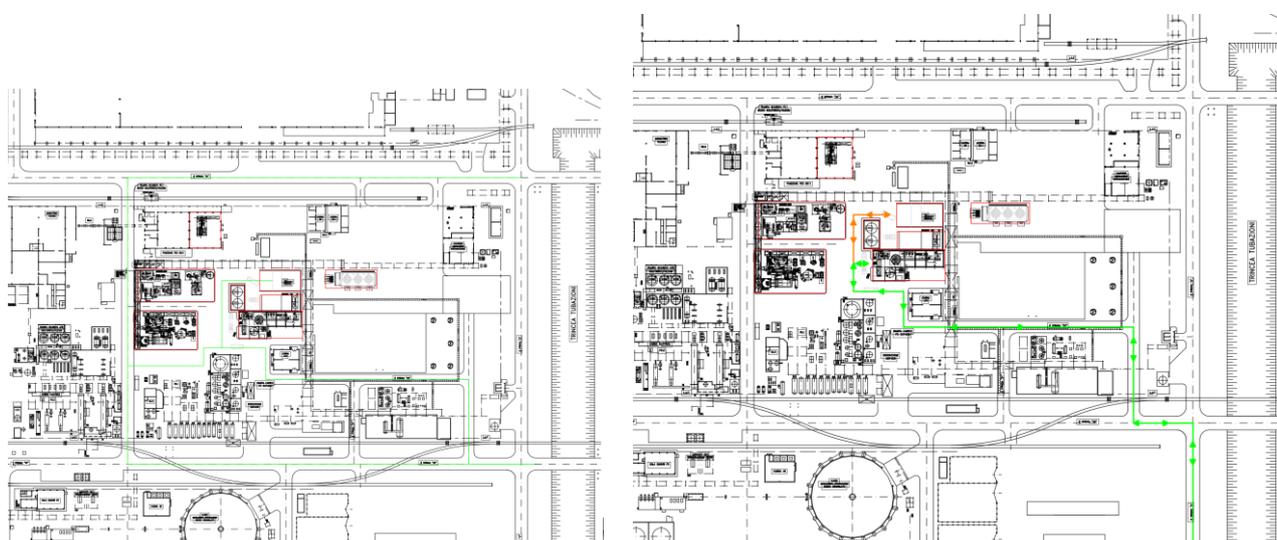


Lungo il tratto della linea Milano-Venezia nel Comune di Venezia non sono presenti passaggi a livello, essendo le interferenze con la viabilità risolte con sovrappassi o sottopassi.

Sul territorio comunale insiste inoltre un tratto dalla linea ferroviaria Mestre-Adria, con la stazione di Oriago; la linea costituisce una diramazione verso sud della direttrice ferroviaria Mestre-Padova sopra descritta.

POSSIBILI IMPATTI ACIDO SOLFORICO - CLORODIFLUOROMETANO

Schema sintetico dei percorsi di accesso all'impianto:



Si considerano significativi (produzione prossima alla capacità produttiva dell'impianto) i dati di consuntivo relativi all'approvvigionamento delle materie prime dell'anno 2021, il cui bilancio è riportato in tabella (ove FC=Ferro cisterne, ATB=Autobotti)

Materia prima	Mezzo	[ton]	[n°mezzi]
H ₂ SO ₄	FC (treno)	34.070	518
	ATB (gomma)	7.866	276
Oleum	FC (treno)	6.665	99
	ATB (gomma)	14.562	499

Tabella 1 *Suddivisione flussi accesso impianto, divisa per materia – stato attuale (AO)*



Materia prima	Mezzo	[ton]	[n°mezzi]
H ₂ SO ₄ + Oleum	FC (treno)	40.735	617
H ₂ SO ₄ + Oleum	ATB (gomma)	22.428	775
Totale	FC+ATB	63.163	1.392

Tabella 2 *Suddivisione complessiva flussi accesso impianto, divisa per materia – stato attuale (AO)*

Le ferro-cisterne (FC) arrivano da Grosseto mentre le autobotti (ATB) arrivano da Marano (VE), Novara e Grosseto.

5.3.2 FASE: CANTIERE OPERATIVO (CO)

L'attività in fase di cantiere comporta un incremento del traffico pesante sulla viabilità interna ed esterna dello stabilimento.

La viabilità interna sarà gestita in accordo alle procedure interne di sito. Saranno pianificati i percorsi e verificati gli ingombri per eliminare rischi di interferenza.

5.3.3 MODALITÀ OPERATIVE MONITORAGGIO TRAFFICO

I flussi di traffico saranno monitorati nell'orario in cui è consentito l'ingresso/uscita degli automezzi pesanti.

Il monitoraggio sarà eseguito da operatori mediante conteggio manuale dei singoli passaggi di mezzi.

Tutti i mezzi monitorati saranno suddivisi nelle seguenti categorie:

- automezzi di cantiere: ruspe, gru, betoniere, camion che trasportano materiale da cantiere.

Viene mantenuto il controllo dei movimenti per :

- automezzi pesanti: camion e tir;
- Ferrocisterne
- Navi



5.3.4 FASE: POST OPERAM (PO)

Lo scenario previsto con l'impianto di produzione di Acido solforico in esercizio considera che l'approvvigionamento dello zolfo avverrà sia in forma solida che liquida.

Lo zolfo solido sarà ricevuto via nave e sarà stoccato nella banchina di Porto Marghera, dislocata in prossimità di Alkeemia. Il materiale solido sarà inviato negli stoccaggi predisposti (area in disponibilità di soggetti terzi in prossimità dello stabilimento Alkeemia) e da qui tramite trasporto su gomma agli stoccaggi interni di Alkeemia.

Lo zolfo liquido, invece, sarà ricevuto via autobotte e stoccato nei futuri serbatoi d'impianto.

Lo zolfo, sia esso in forma solida sia liquida, presenta caratteristiche di pericolosità inferiori all'acido solforico, attualmente approvvigionato dall'esterno su gomma e tramite ferro-cisterna. Si considerino le frasi di rischio associate alla segnaletica dell'acido solforico e le indicazioni di pericolo corrispondenti (frasi H).



ZOLFO ELEMENTO etichetta: H315: Provoca irritazione cutanea



ACIDO SOLFORICO etichetta: H290: Può essere corrosivo per i metalli. H314: Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari.



OLEUM etichetta H314: Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari
H335: Può irritare le vie respiratorie EUH014: Reagisce violentemente con l'acqua.

Lo scenario previsto con l'impianto di produzione di clorodifluorometano in esercizio invece, considera che l'approvvigionamento di cloroformio avverrà tramite ATB direttamente ai serbatoi di stoccaggio dedicati alla produzione di clorodifluorometano.



Per una valutazione complessiva dei movimenti di materiali all'interno dell'impianto produttivo Alkeemia si riportano nella seguente tabella le quantità previste alla capacità produttiva per tutti gli impianti (HF, Acido solforico, clorodifluorometano), che costituiscono la base di calcolo per i trasporti a loro connessi.

IMPIANTO ACIDO FLUORIDRICO (PO)			Q[t]
PF	HF	Acido Fluoridrico	27'000
PF	SHF40%	Acido fluoridrico diluito (40%)	1'000
PF	Gesso	Gesso	111'240
MP	CaF2	Fluorina	59'400
MP	H2SO4	Acido solforico (95%)	75'870
MP	Na(OH)	Soda (50%)	702
MP	Ca(OH)2	Calce	5'481

IMPIANTO ACIDO SOLFORICO (PO)			
PF	H2SO4	Acido solforico (95%)	72'900
MP	Zolfo	Zolfo	23'804

IMPIANTO CLORODIFLUOROMETANO (PO)			
PF	CHClF2	clorodifluorometano	24'000
PF	HCl	Acido cloridrico	67'200
PF	SHF40%	Acido fluoridrico diluito (40%) sp 0.142	3'408
MP	HF	Acido fluoridrico	12'480
MP	CHCl3	Cloroformio	34'440
MP	Cl2	Cloro	27
MP	H2SO4	Acido solforico (95%)	398
MP	Na(OH)	Soda (50%)	1'906
MP	NaHSO3	Bisolfito di sodio (50%)	37

Nella tabella successiva viene effettuato il confronto tra la situazione attuale che prevede la sola produzione di HF (solo HF) con quella con tutti gli impianti in marcia alla capacità produttiva e le produzioni previste dal progetto.



Si evince che il volume delle materie totali prime passa da 280.693 t alle 350.533 t, incremento dovuto in particolare alla nuova installazione dell'impianto per la produzione di clorodifluorometano.

MATERIE PRIME E PRODOTTI FINITI		SOLO HF [t]	TUTTI IN MARCIA [t]
PF	Acido Fluoridrico	27000	14520
PF	Acido fluoridrico (40%)	1000	4408
PF	Gesso	111240	111240
MP	Fluorina	59400	59400
MP	Acido solforico (95%)	75870	3368
MP	Soda (50%)	702	2608
MP	Calce	5481	5481
MP	Zolfo	0	23804
PF	clorodifluorometano	0	24000
PF	Acido cloridrico	0	67200
MP	Cloroformio	0	34440
MP	Cloro	0	27
MP	Bisolfito di sodio (50%)	0	37
Tot.		280693	350533



MATERIE PRIME E PRODOTTI FINITI	SOLO HF [n. mezzi]			TUTTI IN MARCIA [n. mezzi]		
	FC	Gomma	Nave	FC	Gomma	Nave
PF Acido Fluoridrico	450	0	0	242	0	0
PF Acido fluoridrico (40%)	0	40	0	0	176	0
PF Gesso	0	3'708	0	0	3'708	0
MP Fluorina	0	0	12	0	0	12
MP Acido solforico (95%)	843	903	0	37	40	0
MP Soda (50%)	0	25	0	0	93	0
MP Calce	0	219	0	0	219	0
MP Zolfo	0	0	0	0	0	5
PF clorodifluorometano	0	0	0	400	0	0
PF Acido cloridrico	0	0	0	0	2'400	0
MP Cloroformio	0	0	0	574	0	0
MP Cloro	0	0	0	0	7	0
MP Bisolfito di sodio (50%)	0	0	0	0	1	0
Tot.	1293	4896	12	1253	6645	17

La realizzazione presso lo stabilimento Alkeemia dell'impianto di acido solforico comporterà l'eliminazione dell'approvvigionamento dello stesso da fornitori esterni e determinerà al tempo stesso un beneficio in termini di riduzione delle percorrenze chilometriche connesse all'approvvigionamento.

L'attuale parco circolante di acido solforico sarà sostanzialmente eliminato (circa 95%) con un notevole beneficio ambientale sia per la riduzione di emissioni di CO₂ che di consumi di carburante sia in termini di sicurezza stradale.

Ulteriori benefici deriveranno anche dalla ridotta movimentazione di altre sostanze pericolose: infatti sarà quasi dimezzato il trasporto su FC dell'acido fluoridrico (HF).

A ciò si aggiunga che la futura quantità totale di zolfo movimentata risulterà circa un terzo della quantità attuale in acido solforico.



Per quanto riguarda la movimentazione di sostanze pericolose, il nuovo impianto di produzione comporterà un aumento dei trasporti di materie prime e di prodotti finiti come risultato però dell'aumentata capacità produttiva, come meglio indicato nella tabella sottostante.

MATERIE PRIME E PRODOTTI FINITI	Impianto attuale [n. mezzi]			Impianto futuro [n. mezzi]		
	FC	Gomma	Nave	FC	Gomma	Nave
Tot.	1293	4896	12	1253	6645	17
Rapporto incrementale	100%	100%	100%	-3,2%	+35,7%	+42%

Il nuovo impianto di clorodifluorometano aumenterà la capacità produttiva dello stabilimento del 25% circa e al tempo stesso porterà a un incremento della movimentazione su gomma del 35%, legato soprattutto all'acido cloridrico, il quale però ha una caratteristica di pericolosità inferiore rispetto all'acido fluoridrico e solforico, la cui movimentazione è a loro volta ridotta.

Infine, il clorodifluorometano, inteso come prodotto finito, ha un grado di pericolosità inferiore rispetto all'acido fluoridrico e di conseguenza comporta una riduzione del rischio ambientale.

MODALITÀ OPERATIVE MONITORAGGIO TRAFFICO

I flussi di traffico saranno monitorati nell'orario in cui è consentito l'ingresso/uscita degli automezzi pesanti.

Il monitoraggio sarà eseguito da operatori mediante conteggio manuale dei singoli passaggi di automezzi, per entrambi i sensi di marcia.

Tutti i mezzi monitorati saranno suddivisi nelle seguenti categorie:

- automezzi pesanti: camion e tir;
- Ferro cisterne
- Navi

Come già avviene attualmente



6. GESTIONE DATI E COORDINAMENTO

6.1 RESPONSABILE SCIENTIFICO DEL PMA E GRUPPO DI LAVORO

Il Piano di Monitoraggio Ambientale, prevede la presenza di un Responsabile Scientifico del PMA che oltre a gestire e coordinare le attività dei tecnici addetti ai rilievi avrà il compito di verificare l'attendibilità dei dati e validarne i risultati .

Il gruppo di lavoro che parteciperà ai rilievi di campo, alle analisi di laboratorio e all'analisi dei dati raccolti sarà composto da rilevatori qualificati identificati dall'azienda con esperienza specifica nel ambito dei monitoraggi ambientali.

I dati raccolti saranno comunque validati dal Responsabile Scientifico prima della trasmissione agli enti.

6.2 GESTIONE ED ARCHIVIAZIONE DEI DATI DI MONITORAGGIO

Le attività di rilevamento e di laboratorio dovranno essere effettuate secondo quanto riportato dalla normativa nazionale ed in accordo con le norme tecniche e protocolli nazionali ed internazionali di settore.

I valori misurati durante le attività di monitoraggio (PMC e PMA) saranno restituiti mediante tabelle e schede che verranno inserite all'interno di un Data Base progettato appositamente ai fini della gestione dei dati raccolti.

Per i nuovi punti di rilievo introdotti dal presente PMA (punti di emissione camino e flusso del traffico) si farà riferimento alla codifica eseguita per il PMC di stabilimento.



6.3 DOCUMENTAZIONE DA PRODURRE

La documentazione da produrre dalle attività di monitoraggio sarà gestita in:

- Schede di rilievo/descrittive per componente ambientale;
- Elaborazioni e valutazione del risultato del monitoraggio.

I dati di monitoraggio relativi alle diverse componenti ambientali dovranno essere rilevati attraverso la compilazione di schede di rilievo o descrittive che riassumeranno, per ogni punto di indagine, tutti i valori misurati o raccolti ed i rapporti di prova dei risultati delle analisi chimico-fisiche e biologiche.

La documentazione da produrre a completamento della fase di monitoraggio:

- Rapporti finali relativi alle fasi di monitoraggio ambientale del progetto (in corso e post-operam).

Per ognuna delle fasi di realizzazione dell'opera dovrà essere prodotta una relazione tecnica sugli esiti dei rilievi; tale relazione dovrà comprendere i resoconti delle attività effettuate in campo nella fase in esame, risultati di elaborazioni e analisi specialistiche, verifica riscontro eventuali superamenti e/o valori anomali, considerazioni complessive sulla qualità ambientale dell'ambito interessato.

La relazione prodotta al termine di ogni fase verrà trasmessa, ove richiesto, ad Arpa per opportuna valutazione; in caso di segnalazione di valori anomali che si discostino significativamente dai valori misurati ante-operam la relazione conterrà le misure da adottare atte al contenimento della eventuale criticità riscontrata.



7. MISURE DI MITIGAZIONE

7.1 MITIGAZIONI IN FASE DI CANTIERE

Verranno adottate misure a carattere operativo e gestionale atte a ridurre lo sviluppo di polveri e il contenimento delle emissioni in atmosfera, quali:

- umidificazione del terreno ove possibile nelle aree di cantiere e dei cumuli di inerti per impedire il sollevamento delle polveri;
- bagnatura delle gomme ove possibile degli automezzi;
- riduzione al massimo di 15 km/h della velocità di transito dei mezzi;
- spegnimento dei motori di mezzi e degli altri macchinari durante i tempi “morti” e le pause, con lo scopo di limitare al minimo necessario la produzione di fumi inquinanti;
- mantenimento dei mezzi in buone condizioni di manutenzione.

8. CONCLUSIONI

Il presente documento costituisce il Piano di Monitoraggio Ambientale per il progetto in parola.

Il presente documento è stato redatto in conformità alle “*Linee guida per la predisposizione del Progetto di Monitoraggio Ambientale (PMA) delle opere soggette a procedure di VIA (D. Lgs. 152/2006 e s.m.i., D. Lgs. 163/2006 e s.m.i.)*” redatte dal Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare con la collaborazione dell’ISPRA e del Ministero dei Beni e delle Attività Culturali e del Turismo e rilasciate in data 16.06.2014.

L’attuazione del PMA consentirà di integrare il quadro ambientale di riferimento e a valutare nel tempo gli eventuali impatti dell’opera sull’ambiente e sul sistema socio economico in modo da confermare le previsioni dello SIA e attuare, se del caso, attuare le opportune ulteriori misure di mitigazione oltre a quelle già previste dallo SIA.

Venezia 20/07/2022