

# Alkeemia S.p.A.

Stabilimento di Porto Marghera (VE) Via della Chimica 5 – 30175



# ALKEEMIA

**DOMANDA DI RIESAME DELL' AUTORIZZAZIONE  
INTEGRATA AMBIENTALE  
(D.Lgs 3 aprile 2006, n. 152 e smi)**

**NUOVA RELAZIONE TECNICA DEI PROCESSI PRODUTTIVI  
(SINTESI NON TECNICA)**



00

Maggio 2022

Domanda di riesame dell'Autorizzazione Integrata Ambientale  
Nuova Relazione tecnica dei processi produttivi (Sintesi non tecnica)

*Rev.*

*Data*

*Descrizione*

## Sommario

<b>1. PRESENTAZIONE GENERALE DELL'AZIENDA.....</b>	<b>2</b>
<b>2. CONTESTO TERRITORIALE ED AMBIENTALE.....</b>	<b>3</b>
<b>3. CICLO PRODUTTIVO.....</b>	<b>5</b>
3.1. CAPACITÀ PRODUTTIVA.....	5
<b>4. DESCRIZIONE DELLE MODIFICHE IN PROGRAMMA .....</b>	<b>6</b>
4.1. IMPIANTO DI ACIDO SOLFORICO .....	6
4.2. IMPIANTO DI PRODUZIONE E STOCCAGGIO ZOLFO LIQUIDO.....	8
4.2.1. SISTEMA DI STOCCAGGIO E MOVIMENTAZIONE DI ZOLFO SOLIDO SFUSO .....	8
4.3. IMPIANTO DI PRODUZIONE DI ACIDO SOLFORICO.....	15
4.3.2. CONVERSIONE SO <sub>2</sub> E ASSORBIMENTO SO <sub>3</sub> .....	16
4.3.3 PRODUZIONE DI ACIDO SOLFORICO.....	17
4.3.4 DEMINERALIZZAZIONE ACQUA, PRODUZIONE VAPORE ED ENERGIA ELETTRICA .....	18
4.4 IMPIANTO CLORODIFLUOROMETANO.....	24
4.4.1 SEZIONE DESCRIZIONE DEL PROCESSO CLORODIFLUOROMETANO .....	25
4.4.1.1 REAZIONE .....	25
4.4.1.2 RECUPERO HCL .....	26
4.4.1.3 ELIMINAZIONE DELL'HF .....	27
4.4.1.4 RIMOZIONE ACIDITÀ RESIDUA E CLORO .....	27
4.4.1.5 ESSICAMENTO .....	28
4.4.1.6 COMPRESSIONE.....	28
4.4.1.7 DISTILLAZIONE .....	28
4.4.1.8 TERMOSSIDAZIONE DEL TRIFLUOROMETANO.....	29
4.4.1.9 STRIPPING REFLUI.....	30
4.4.2.0 RETE SFIATI .....	30
4.4.2.1 GRUPPO FRIGORIFERO .....	30
4.4.2.2 SEZIONE REAZIONE STRIPPING.....	31
4.4.2.3 COLONNA CLORIDRICA.....	31
4.4.2.4 ASSORBIMENTO ACIDO CLORIDRICO .....	31
4.4.2.5 LAVAGGI .....	32
4.4.2.6 DISTILLAZIONE .....	32
4.4.2.7 STRIPPAGGIO ORGANICI.....	33
4.4.2.8 TERMOSSIDAZIONE .....	33
<b>5. ASPETTI AMBIENTALI.....</b>	<b>33</b>
5.1 FLUSSI IN ENTRATA .....	33
5.1.1 MATERIE PRIME.....	33
5.1.2 COMBUSTIBILI .....	36
5.1.3 RISORSE IDRICHE .....	37
5.1.4 ASPETTI ENERGETICI.....	38
5.2 FLUSSI IN USCITA.....	40



5.2.1 PRODOTTI FINITI.....	40
5.2.2 EMISSIONI IN ATMOSFERA.....	42
5.2.2.1 EMISSIONI CONVOGLIATE.....	42
5.2.2.2 EMISSIONI NON CONVOGLIATE.....	49
5.2.3 SCARICHI IDRICI.....	49
5.2.4 RIFIUTI.....	50
5.2.5 RUMORE.....	50
5.3 ODORI.....	51
5.4 AMIANTO.....	51
5.5 SOSTANZE LESIVE PER L'OZONO E GAS EFFETTO SERRA.....	51
5.6 INQUINAMENTO LUMINOSO.....	51
5.7 RADIAZIONI.....	52
<b>6. MANUTENZIONE DEGLI IMPIANTI.....</b>	<b>52</b>
<b>7. AVVIAMENTO E TRANSITORI.....</b>	<b>52</b>
<b>8. SISTEMI DI REGOLAZIONE, CONTROLLO E SICUREZZA.....</b>	<b>52</b>

## 1. PRESENTAZIONE GENERALE DELL'AZIENDA

L'azienda Alkeemia S.p.A. di Porto Marghera, Leader europeo nella produzione e vendita di Acido Fluoridrico in molteplici settori. È ubicato nell'area Industriale di Porto Marghera in Via della chimica n.5.

Di seguito si riportano i dati identificativi aziendali:

Azienda:	Alkeemia S.p.A.
----------	-----------------

Sede legale:	Via Della Moscova n°3 20121 Milano (MI)
Sede Stabilimento:	Via della Chimica n° 5 - 30175 Porto Marghera (VE)
Codice e attività IPPC:	4.2 – Fabbricazione di prodotti chimici inorganici di base
Codice e classificazione NACE:	24 – Lavorazione di prodotti chimici
Codice e class.ne NOSE-P:	105.09 – Fabbricazione di prodotti chimici inorganici
Gestore dell'impianto:	Ing. Fabrizio Caschili
Referente IPPC:	Ing. Fabrizio Caschili
Recapito telefonico:	041 5096840
PEC:	alkeemia@legalmail.it

Attività attuali	m <sup>2</sup> totali	Tipo di area
L'azienda produce acido fluoridrico puro e in soluzione acquosa, per la quale si avvale di stoccaggi di acido solforico e oleum	124000	Industriale

## 2. CONTESTO TERRITORIALE ED AMBIENTALE

Lo stabilimento Alkeemia S.p.A. occupa un'area di circa 124000 m<sup>2</sup> all'interno dello stabilimento petrolchimico di Porto Marghera.

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

Il territorio in cui è insediata l'area industriale di Porto Marghera è costituito da quattro zone accorpabili in 2 macroaree in funzione della loro collocazione geografica e delle relative affinità e interconnessioni produttive:

- l'area petroli;
- l'area del petrolchimico;
- l'area portuale commerciale;
- gli stabilimenti isolati.

Le due macroaree sono rappresentate da:

- e. Zona Nord-Est: Eni Raffineria e Petroven;
- f. Zona Sud-Ovest: 3V Sigma (attualmente non operativa), Altuglas (ex Arkema), Decal, San Marco Petroli, Sapio, Alkeemia e Versalis.

La Zona Nord-Est è delimitata a:

- g. Nord dalla Ferrovia Venezia Padova;
- h. Est dalla Laguna di Venezia;
- i. Sud dal Canale delle Tresse;
- j. Ovest dal Canale Brentella.

La Zona Sud-Ovest è delimitata a:

- k. Nord dalla SR 11 (centro abitato di Marghera) e dal Canale Industriale Ovest;
- l. – Est dal Canale Lagunare Malamocco-Marghera;
- m. – Sud da via dell'Elettronica;
- n. – Ovest dalla SR 11 e SP 24 (centro abitato di Malcontenta).

Attualmente il polo industriale si estende su di una superficie complessiva di circa 2000 ha, suddivisi in:

- 1400 ettari per attività industriali (I e II zona industriale);
- 340 ettari circa per canali e specchi d'acqua;
- 120 ettari per il porto commerciale;
- 80 ettari circa per strade, ferrovie e servizi;
- 40 ettari circa per le fasce demaniali.

Alkeemia S.p.A. ubicata in macroarea "Zona Sud-Ovest" del Petrolchimico confina con le seguenti attività produttive:

- Syndial,
- S.P.M.,
- Versalis,
- Transped.

L'area circostante lo stabilimento non comprende insediamenti di tipo abitativo nelle immediate vicinanze. Le zone ad alta densità di popolazione circostanti l'attività sono costituite dagli abitati di:

- Mestre, distante circa 4 km in direzione Nord,
- Ca' Emiliani, distante circa 1 km in direzione Nord-Nord-Ovest,
- Malcontenta, distante circa 2 km in direzione Sud-Sud-Ovest.

L'arco che scorre da Sud a Sud-Est, al di fuori del perimetro dello stabilimento petrolchimico, è interessato da insediamenti industriali; oltre a questa zona industrializzata, l'area è di tipo misto rurale o lagunare.

Nell'area compresa tra lo stabilimento ed i centri abitati non sono presenti fabbricati di tipo ricreativo o di tipo sanitario (ospedali, cliniche).

### 3. CICLO PRODUTTIVO

Lo stabilimento ALKEEMIA di Porto Marghera, nell'ambito dell'attività IPPC 4.2 (Fabbricazione di prodotti chimici inorganici di base), comprende le seguenti installazioni:

- impianto FO, per la produzione di acido fluoridrico anidro, in soluzione al 40%, acido fluorosilicico in soluzione 40%, gesso pellet (granulato) e anidrite macinata (gesso in polvere)
- impianti e servizi ausiliari alla produzione, quali serbatoi di stoccaggio, magazzini, forni, impianto di produzione vapore, reti di servizio.

#### 3.1. CAPACITÀ PRODUTTIVA

La capacità produttiva massima dell'impianto FO è riportata di seguito:

acido fluoridrico anidro (AHF): 27.000 t/anno,

per le sottoproduzioni/coproduzioni:

acido fluoridrico in soluzione al 40%: 9.900 t/anno,

acido fluorosilicico in soluzione al 40%: 9.700 t/anno,

gesso totale (somma del gesso granulato e del gesso macinato in polvere): 101.250 t/anno.

#### 4. DESCRIZIONE DELLE MODIFICHE IN PROGRAMMA

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

1. La realizzazione di un nuovo impianto produttivo di **ACIDO SOLFORICO (SAP)**, 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 (CDM)**, in un'area di impianto dismesso, destinato al mercato esterno quale materia prima per la produzione di polimeri fluorurati.

##### 4.1. IMPIANTO DI 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>

- Turbogeneratore a vapore completo di gruppo di condensazione
- Essiccazione aria, assorbimento  $\text{SO}_3$  e produzione di acido solforico
- Produzione Oleum al 22,221% di  $\text{SO}_3$  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.

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 ( $\text{SO}_3$ ), prodotta per ossidazione catalitica dell'anidride solforosa ( $\text{SO}_2$ ), a sua volta prodotta per ossidazione termica dello zolfo.

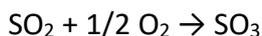
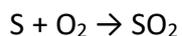
Le fasi di ossidazione ed assorbimento, nella produzione di acido solforico a partire da zolfo, sono altamente esotermiche. Pertanto, il calore in eccesso, prodotto in ciascuna fase del processo, viene recuperato nella caldaia di recupero, nel surriscaldatore, negli economizzatori e nel preriscaldatore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

Il vapore prodotto viene poi impiegato per la produzione di energia elettrica mediante turbogeneratore 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) in aria e produzione di anidride solforosa ( $\text{SO}_2$ )
- Ossidazione catalitica dell'anidride solforosa prodotta e conseguente formazione di anidride solforica ( $\text{SO}_3$ ) con una conversione in più stadi in serie.
- Produzione di acido solforico mediante assorbimento dell'anidride solforica con  $\text{H}_2\text{O}$  (assorbimento in una soluzione di  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrata e la successiva diluizione)

Le reazioni chimiche principali sono di seguito riportate:



La reazione di ossidazione  $SO_2/SO_3$  avviene in fase gas su un catalizzatore solido (basato su  $V_2O_5$  per i letti catalitici 1/2/3 e al cesio Cs per il letto 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 reazione tra l'anidride solforica  $SO_3$  e l'acqua.

Di fatto, l'assorbimento di  $SO_3$  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.

## **4.2. IMPIANTO DI PRODUZIONE E STOCCAGGIO ZOLFO LIQUIDO**

### **4.2.1. 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 m<sup>3</sup>
- volume utile dello stoccaggio di zolfo solido sfuso 125 m<sup>3</sup> 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)<sub>2</sub> 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.

#### **4.2.2. 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:

1. 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

2. Portata dello zolfo solido:

10,9 t/h (101 ton / giorno)

3. Contenuto di ceneri

In zolfo solido: 2.000 ppm max

In zolfo fuso filtrato: 20 ppm max

4. 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.

5. Serbatoio di accumulo D 843N dello zolfo liquido grezzo, deacidificato e non filtrato

- capacità 34 m<sup>3</sup>:
- 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.

6. 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<sub>2</sub>S (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<sub>2</sub>S, producendo Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (solfito di sodio)
- soluzione di perossido di idrogeno (acqua ossigenata H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), che in condizioni alcaline reagisce ossidando il solfito di sodio a solfato di sodio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

L'effluente alcalino scaricato contiene quindi il solfato di sodio disciolto ad una concentrazione del 10% in peso, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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.

7. Serbatoio del pre-coat D 844N

- capacità 6 m<sup>3</sup>:

- serbatoio in acciaio a fondo bombato, dotato di agitatore, completo di serpentine 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.
8. 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.
9. Serbatoi di stoccaggio dello zolfo fuso, deacidificato e filtrato D 845N-1 e D 845N-2,
- di capacità 125 m<sup>3</sup> ciascuno, equivalenti in totale a 6 giorni di marcia continua al 100%.
10. 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
11. 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.
12. 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;
- H<sub>2</sub>S (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'H<sub>2</sub>S, 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.

### **4.3. IMPIANTO DI PRODUZIONE DI ACIDO SOLFORICO**

#### **4.3.1 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/SO<sub>2</sub> 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.

#### **4.3.2. CONVERSIONE SO<sub>2</sub> E ASSORBIMENTO SO<sub>3</sub>**

Il convertitore R 801N è una tipica colonna di ossidazione SO<sub>2</sub> 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<sub>3</sub> presente viene rimossa. L'allontanamento dell'SO<sub>3</sub> dalla miscela gassosa consente di spostare a destra la reazione di equilibrio di ossidazione, garantendo così una elevatissima conversione dell'SO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>3</sub> viene assorbita in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 98.5%. Il gas esausto in uscita dalla colonna di assorbimento finale, contenente massimo 140 ppm in volume di SO<sub>2</sub>, viene infine inviato al trattamento dei gas di coda per il lavaggio alcalino finale prima del rilascio in atmosfera.

#### **4.3.3 PRODUZIONE DI ACIDO SOLFORICO**

La configurazione di questo impianto prevede due colonne di assorbimento SO<sub>3</sub> (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<sub>3</sub> 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 camino esente da nebbie acide.

#### **4.3.4 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 bara.

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 CO<sub>2</sub>, 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 SO<sub>2</sub>. Dall'uscita dagli economizzatori, l'acqua di alimento passa al corpo cilindrico della caldaia di recupero E 801N ove viene vaporizzata dalla corrente di SO<sub>2</sub> (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 SO<sub>2</sub>, 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.

#### **4.3.5 PRODUZIONE DI OLEUM 22,221%**

La produzione di oleum alla concentrazione 22,221% SO<sub>3</sub> 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 SO<sub>3</sub> 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 SO<sub>3</sub> 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 SO<sub>3</sub> fluisce in controcorrente dal basso verso l'alto. La SO<sub>3</sub>, 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 SO<sub>3</sub>. 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.

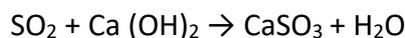
La portata ricircolata verso la torre oleum C 804N è anch'essa mantenuta costante mediante il loop FIC.8178N. Il gas in uscita dalla torre oleum si trova a 49°C e contiene ancora una rilevante quantità di SO<sub>3</sub> in quanto l'assorbimento della SO<sub>3</sub> nell'oleum è un fenomeno di dissoluzione fisica e non una reazione chimica irreversibile come la produzione di acido solforico per reazione tra SO<sub>3</sub> 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. SO<sub>3</sub> 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%.

#### **4.3.6 TRATTAMENTO DEI GAS DI CODA**

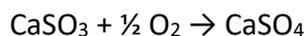
Il gas proveniente dalla torre finale C 803N viene alimentato al sistema di abbattimento, che utilizza latte di calce (soluzione di idrossido di calcio) per catturare la SO<sub>2</sub> residua presente nel gas di coda dell'impianto di acido solforico. L'idrossido di calcio (Ca (OH)<sub>2</sub>) ed i prodotti della reazione con la SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub> e l'idrossido di calcio.

Il trattamento è mirato a ridurre la concentrazione di SO<sub>2</sub> 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 CaSO<sub>3</sub>·½H<sub>2</sub>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 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>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<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

Il sistema DynaWave è alimentato in continuo da:

- una portata di soluzione di idrossido di calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) diluita al 5% in peso: questo flusso è regolato attraverso una logica on/off che apre/chiude 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.

#### **4.3.7 ACQUA DI RAFFREDDAMENTO**

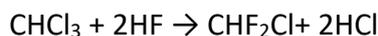
L'acqua di raffreddamento è impiegata nell'unità di produzione acido e nell'unità del turbogeneratore, dai refrigeratori del circuito acido E 809N1/2, dell'acido prodotto al 98,5% E 810N, dell'oleum circolato E 823N, dai refrigeratori dell'olio lubrificante del compressore principale P 801N, dal condensatore 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  $\Delta t$  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 anticrostante e biocida. L'additivazione è fatta mediante il package Y 803N.

#### **4.4 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) a tali utilizzi è prevalentemente destinato.**

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

#### **4.4.1 SEZIONE DESCRIZIONE DEL PROCESSO CLORODIFLUOROMETANO**

##### **4.4.1.1 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  $T = 35^\circ\text{C}$ . 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 operativi 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.

#### **4.4.1.2 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  $-11^\circ\text{C}$ . Ciò significa che sarà necessario installare una sezione frigorifera che permetta l'ottenimento di un fluido frigorifero ad una temperatura di  $-18/-20^\circ\text{C}$

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.

#### **4.4.1.3 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.

#### **4.4.1.4 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.

#### **4.4.1.5 ESSICAMENTO**

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 SO<sub>2</sub> (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.

#### **4.4.1.6 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.

#### **4.4.1.7 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.

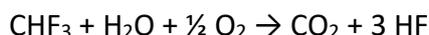
Inoltre, poiché la temperatura critica del trifluorometano è attorno ai 26°C, per la condensazione sarà necessario utilizzare un fluido refrigerante.

#### **4.4.1.8 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> che sarà trasformata in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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.

#### **4.4.1.9 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.

#### **4.4.2.0 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 termo-ossidazione.

#### **4.4.2.1 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.

#### **4.4.2.2 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.

#### **4.4.2.3 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.

#### **4.4.2.4 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 strippaggio dei prodotti esausti.

#### **4.4.2.5 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.

#### **4.4.2.6 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.

#### **4.4.2.7 STRIPPAGGIO ORGANICI**

L'R23, debitamente riscaldato, verrà inviato a delle colonnine di strippaggio 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.

#### **4.4.2.8 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.

## **5. ASPETTI AMBIENTALI.**

### **5.1 FLUSSI IN ENTRATA**

#### **5.1.1 MATERIE PRIME**

Di seguito si riportano la tipologia di materie prime ed il consumo stimato a fronte dell'implementazione di due nuovi impianti in progetto, viene inoltre, fatto un confronto con la capacità produttiva attuale.

<b>CONSUMO DI MATERIE PRIME (t)</b>		
Sostanza	Attuale capacità produttiva	Alla nuova capacità produttiva
Fluorite	51'260	57'509
Calce (idrossido di calcio)	4'715	5'274
Soda caustica al 10%-50%	616	4'600
Ammoniaca	0,15	0,2
R134a (Frigo Carrier)	1,75	1,75
Salamoia	556	560
Grasso	24,38	24,38
Acqua Demi	-	14'000
Zolfo	-	33'700
Idrogeno perossido (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	-	34
Cloroformio	-	34'500
Acido fluoridrico	-	12'500
Cloro	-	27
Sodio bisolfito 100%	-	37
Catalizzatore	-	2

Per quanto riguarda l'approvvigionamento delle materie prime, la fluorite è approvvigionata via nave che attracca alla banchina Transped interna; viene quindi trasportata nel magazzino dello stabilimento tramite autocarro.

Le altre materie prime ausiliarie vengono trasportate in impianto con mezzi su gomma o autobotti. Le piazzole di scarico sono attrezzate per il contenimento di spanti.

Per quanto riguarda le modalità stoccaggio delle suddette materie prime si precisa che:

- la fluorite è stoccata in un magazzino dedicato, di superficie pari a 1.425 m<sup>2</sup> e di capacità di stoccaggio pari a 4.500 t,
- soda caustica al 10% e al 50%: serbatoi D430 e D430/1 rispettivamente, aventi in totale una capacità di stoccaggio pari a 234 m<sup>3</sup>,

- la salamoia è stoccata in serbatoi aventi in totale una capacità di stoccaggio pari a 50 m<sup>3</sup>,
- la calce viene scaricata dagli automezzi pneumaticamente nei silos di stoccaggio D824 e D306, aventi in totale una capacità di stoccaggio pari a 140 t,
- l'ammoniaca arriva in stabilimento in bombole da 20 kg ciascuna, che vengono stoccate in area pavimentata dedicata,
- il grasso arriva in stabilimento in fusti da 197 kg ciascuno, che vengono stoccati in area pavimentata dedicata,
- Il refrigerante R134a del frigo carrier viene acquistato e gestito dal manutentore,
- Acido fluoridrico sarà stoccato in serbatoio da 6 m<sup>3</sup>,
- Cloroformio sarà stoccato in serbatoi aventi capacità di 500 m<sup>3</sup>.

Si precisa che i serbatoi di stoccaggio di sostanze pericolose sono dotati di bacini di contenimento dimensionati per contenere la capacità totale del serbatoio. Nel caso in cui più serbatoi siano installati nel medesimo bacino, questo ha dimensioni tali da contenere il volume del serbatoio più grande.

I bacini di contenimento sono forniti di pozzetti di raccolta, permettendo in tal modo il recupero del liquido eventualmente fuoriuscito mediante aspirazione con pompa o assorbimento e trattamento con materiale assorbente e successivo infustamento/insaccamento.

La pavimentazione degli impianti è realizzata con pendenze, cordolature e cunicoli di convogliamento alla vasca di raccolta acque inviate a trattamento

Inoltre, Alkeemia è dotata di un Magazzino Oli Lubrificanti e Diatermici, di superficie pari a 30 m<sup>2</sup>, in cui sono stoccati i fusti.

Tale magazzino è costituito da una struttura portante in acciaio, con copertura in ondulux, le pareti sono costituite da una recinzione in rete leggera in materiale plastico. La ventilazione del magazzino, pertanto, è naturale.

Al magazzino si accede attraverso un cancello, normalmente chiuso. I fusti di olio vengono solo stoccati, non vengono aperti. La movimentazione avviene mediante carrelli elevatori a forche. All'interno del magazzino è vietato fumare, utilizzare fiamme libere e attrezzature che possono comportare rischio di innesco.

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

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.

### 5.1.2 COMBUSTIBILI

L’azienda utilizza come combustibile metano, esso è alimentato dai forni dell’impianto di produzione HF (FO), all’impianto termico per la produzione di vapore, all’impianto di cogenerazione ed in futuro all’impianto di produzione di Clorodifluorometano (CDM)

Il metano è fornito da Versalis ed ENI Gas & Power ed è convogliato allo stabilimento attraverso pipeline. Ai limiti di batteria dello stabilimento Alkeemia, il metano è fornito alla pressione di 3 barg con tubazione DN80, dalla quale si dipartono i vari stacchi per l’alimentazione alle utenze.

Nella tabella proposta di seguito si riporta un confronto tra i consumi di metano dell’attuale capacità produttiva con la nuova capacità produttiva.

CONSUMI DI COMBUSTIBILE (Nm <sup>3</sup> /anno)		
Tipologia	Attuale capacità produttiva	Alla nuova capacità produttiva
Forni impianto FO (Impianto HF)	4'762'230	5'357'000
Impianto termico per la produzione di vapore	951'215	600'000
Impianto di cogenerazione	5'566'531	5'135'000

Impianto clorodifluorometano	-	238'400
<b>TOTALE</b>	<b>11'279'976</b>	<b>11'330'400</b>

### 5.1.3 RISORSE IDRICHE

L'acqua utilizzata nello stabilimento viene attinta dalla rete S.P.M ed è utilizzata come:

- acqua industriale di raffreddamento a servizio di: Impianto di produzione acido fluoridrico) ed in futuro impianto di produzione acido solforico e clorodifluorometano;
- acqua semi potabile (per servizi igienici/docce) e acqua potabile (per uso igienico-sanitario);
- acqua demineralizzata, utilizzata nell'impianto di produzione acido fluoridrico, impianto di cogenerazione, impianto di produzione vapore ed in futuro all' impianto di produzione acido solforico e clorodifluorometano.

Le acque destinate allo stabilimento Alkeemia sono emunte dal Canale Lusore, versante in Laguna. S.P.M. realizza una serie di trattamenti chimico-fisici sulle acque prelevate, in funzione dell'uso a cui esse sono destinate, prima di immetterle nelle reti di distribuzione.

Nella tabella di seguito sono riportati i consumi idrici alla nuova capacità produttiva rapportati alla capacità produttiva attuale.

CONSUMI IDRICI (m <sup>3</sup> /anno)				
Approvvig.	Tipologia di acqua	Impianto di utilizzo	Capacità produttiva attuale	Alla nuova capacità produttiva
Rete S.P.M.	Acqua Industriale per raffreddamento	Impianto produzione acido fluoridrico (FO)	450'000	450'000
		Impianto di produzione acido solforico (SAP)	-	186'000
		Impianto di produzione Clorodifluorometano (CDM)	-	40'965
	Acqua semipotabile	Servizi igienici/ docce	Indipendente dalla capacità produttiva	Indipendente dalla capacità produttiva

	acqua potabile (uso igienico sanitario)	Servizi igienici	Indipendente dalla capacità produttiva	Indipendente dalla capacità produttiva
acqua demineralizzata		Impianto produzione acido fluoridrico (FO)	4'000	4'000
		impianto produzione vapore	14'225	1'000
		impianto di cogenerazione	11'000	11'000
		Impianto di produzione acido solforico (SAP)	-	20'500
		Impianto di produzione Clorodifluorometano (CDM)	-	81'310
		<b>TOTALE acqua demi</b>	<b>29'225</b>	<b>117'810</b>

#### 5.1.4 ASPETTI ENERGETICI

Alkeemia utilizza per i propri bisogni energetici sia energia elettrica sia energia termica. In particolare:

##### **PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA**

L'energia elettrica è in parte autoprodotta dall'impianto di cogenerazione di proprietà aziendale, il nuovo impianto di produzione dell'acido solforico (SAP) produrrà energia e sarà in grado di autoalimentarsi.

##### **CONSUMO DI ENERGIA ELETTRICA**

Oltre all'energia prodotta dall'impianto di cogenerazione e in futuro dall'impianto di produzione dell'acido solforico una parte è prelevata da ENEL e distribuita allo stabilimento da linee EDISON ad alta tensione.

L'energia elettrica è impiegata per l'alimentazione degli Impianti di produzione HF, ed in futuro anche per l'alimentazione dell'impianto di produzione clorodifluorometano, l'impianto di produzione dell'acido solforico invece si autoalimenterà.

L'energia elettrica inoltre viene utilizzata per l'alimentazione di macchine quali pompe, compressori, ventilatori, ecc., utenze generali e illuminazione.

L’energia elettrica è consegnata ai limiti di batteria a 30 kV attraverso due trasformatori, uno di scorta all’altro, e successivamente accede ad un anello chiuso di proprietà di Alkeemia dove viene trasformato il voltaggio (10 kV e 380 V). È quindi distribuita attraverso apposite cabine elettriche contenenti i quadri (M.C.C.) dai quali le varie utenze attingono l’energia necessaria.

### **PRODUZIONE DI ENERGIA TERMICA**

l’energia termica viene prodotta da Alkeemia nell’impianto termico di produzione vapore e nell’impianto di cogenerazione.

### **CONSUMO DI ENERGIA TERMICA**

Come riportato nel capitolo specifico, l’azienda utilizza come combustibile metano, esso è alimentato dai forni dell’impianto di produzione HF (FO), all’impianto termico per la produzione di vapore, all’impianto di cogenerazione ed in futuro all’impianto di produzione di Clorodifluorometano (CDM).

Inoltre, l’energia termica (vapore) viene utilizzata per il riscaldamento delle apparecchiature di processo e dei serbatoi di stoccaggio, nonché per il riscaldamento degli ambienti (sala quadri, uffici).

Di seguito si riporta tabella dedicata alla produzione di energia con un confronto tra l’attuale capacità produttiva e la futura.

<b>Produzione di Energia (kWh)</b>			
Tipologia	Impianto in cui viene prodotta	Attuale capacità produttiva	Alla nuova capacità produttiva
Energia elettrica	impianto produzione vapore	-	-
	impianto di cogenerazione	18’968’690	21’400’000
	Impianto produzione acido solforico (SAP)	-	9’600’000

	<b>TOTALE</b>	<b>18'968'690</b>	<b>31'000'00</b>
Energia termica	impianto produzione vapore	14'521'640	9'500'000
	impianto di cogenerazione	8'979'512	16'383'000
	<b>TOTALE</b>	<b>23'501'152</b>	<b>25'883'000</b>

Di seguito si riporta tabella dedicata ai consumi energetici con un confronto tra l'attuale e la nuova capacità produttiva.

<b>Consumi energetici (kWh)</b>			
Tipologia	Impianto in cui viene consumata	Attuale capacità produttiva	Alla capacità produttiva
Energia elettrica	impianto produzione acido fluoridrico	9'000'000	9'000'000
	impianto produzione vapore	-	-
	impianto di cogenerazione	-	-
	Impianto Acido solforico	-	(Autoalimentato)
	Impianto clorodifluorometano		44'340'000
	<b>TOTALE</b>		<b>9'000'000</b>
Energia termica	Impianto produzione acido fluoridrico (compreso riscaldamento ambienti (sale quadri, uffici, ecc.))	45'550'000	45'550'000
	impianto produzione vapore	10'490'000	10'490'000
	impianto di cogenerazione	54'000'000	54'000'000
	Impianto clorodifluorometano	-	9'000'000
	<b>TOTALE</b>		<b>110'040'000</b>

## 5.2 FLUSSI IN USCITA

### 5.2.1 PRODOTTI FINITI

Nella seguente tabella sono riportati i quantitativi di prodotti/sottoprodotti/coproduzioni relativi alla capacità produttiva attuale e futura. In relazione ai dati riportati in tabella si precisa che:

- per quanto riguarda i gessi, la ripartizione tra produzione di gesso granulare o in polvere viene decisa in funzione delle richieste di mercato.

<b>Quantitativi prodotti (t/anno)</b>			
	Tipologia	Capacità produttiva attuale	Alla capacità produttiva
acido fluoridrico anidro (AHF)	prodotto finito	27'000	27'000
acido fluoridrico in soluzione acquosa al 40%	coproduzione	9'700	9'700
acido fluosilicico in soluzione al 40%	coproduzione	9'900	9'900
gesso granulare	sottoprodotto	101'250	101'250
gesso in polvere	sottoprodotto		
Acido solforico	Prodotto finito	-	72'900
Clorodifluorometano	Prodotto finito	-	24'000

Tabella 8

Per quanto riguarda le modalità di stoccaggio dei prodotti/sottoprodotti/coproduzioni si precisa che:

- l'acido fluoridrico anidro è stoccato nei serbatoi D425/1 e D425/2, aventi in totale una capacità di stoccaggio pari a 200 t,

- l'acido fluoridrico in soluzione acquosa al 40%, viene prodotto nel serbatoio D64 e da qui travasato direttamente nelle autobotti per il trasporto,
- l'acido fluorosilicico al 40% è stoccato nel serbatoio D46, avente una capacità di stoccaggio pari a 32 m<sup>3</sup>,
- il gesso granulare è stoccato sfuso in mucchi nel Magazzino GG1 mentre il gesso in polvere è stoccato nei silos D676/A-B, aventi in totale una capacità di stoccaggio pari a 168 m<sup>3</sup>,
- Il clorodifluorometano prodotto sarà stoccato in 3 serbatoi (D72, D73 e D74) aventi capacità di 500 m<sup>3</sup> ciascuno,
- L'acido solforico prodotto sarà stoccato nel serbatoio D803 N (come oleum) e nel serbatoio D802N (come acido solforico).

## 5.2.2 EMISSIONI IN ATMOSFERA

### 5.2.2.1 EMISSIONI CONVOGLIATE

Di seguito si riporta una descrizione dei sistemi di abbattimento presenti nei camini aziendali.

Lo stabilimento è dotato attualmente di 24 punti di emissione in atmosfera, generati dalle seguenti attività:

- ✓ essiccamento fluorite in B08 (camino n. 191),
- ✓ trasporto pneumatico della fluorite essiccata (camini n. 194 e n. 195),
- ✓ processi di combustione nei forni B304/10-11, utilizzati per il riscaldamento dei reattori B301/10-11 (camini n. 192a e n. 192b) e nella caldaia YB359 per il riscaldamento dell'olio diatermico (camino n. 558),
- ✓ trattamento degli sfiati di processo (camino n. 537),
- ✓ reparto trattamento gessi (camino n. 544),
- ✓ trasporto pneumatico calce (camino n. 554),
- ✓ scarico della calce nel silo D824 (camino n. 680),
- ✓ processi di combustione per la produzione di vapore (camini n. 772, n. 773 e n. 774),
- ✓ processo di combustione nell'impianto di cogenerazione (camino n. 775),
- ✓ impianto di trasferimento e stoccaggio e stoccaggio anidride essiccata (camino n.776),

- ✓ sezione di reazione trasporto fluorite essiccata (camino n.001),
- ✓ sezione di reazione medio impianto di combustione (camino n.002),
- ✓ Sezione di reazione trasporto pneumatico calce (camino n. 003),
- ✓ cappe di laboratorio (camini n. L01÷L06).

Alcuni serbatoi di processo sono tenuti in aspirazione con lo scrubber n.537 e compensati all'aria in casi di emergenza in ossequio al D.Lgs. n.105/2015.

Si fa presente che i camini denominati n. 194, n.195, n. 554, n.192A e n.192B sono funzionanti solo in caso di emergenza e/o manutenzione della sezione di reazione.

Con l'implementazione dei 2 nuovi impianti saranno realizzati anche 4 nuovi punti di emissione generati dalle seguenti attività:

- Impianto acido solforico – Scrubber stoccaggi – trattamento effluenti gassosi da serbatoi di zolfo liquido filtrato liquefazione zolfo (camino n.004),
- Impianto acido solforico – Scrubber finale (camino n.005),
- Impianto acido solforico – Preriscaldamento fornace (camino n.006),
- Impianto di produzione clorodifluorometano - -Sfiati Tox (camino n.007)

Di seguito si riporta una descrizione dei camini sopra elencati.

### **Camino n. 191 – Essiccamento fluorite**

Sostanze inquinanti presenti: polveri, ossidi di azoto.

L'unità di trattamento è composta da:

- 2 cicloni separatori (D32/1 e D32/2)
- 1 filtro a maniche (P104).

Nella sezione FO1 dell'impianto FO è realizzato l'essiccamento della fluorite, che avviene per contatto diretto fra la fluorite e i fumi di combustione, inviati in controcorrente prodotti nel forno a metano B07. All'uscita dell'essiccatore B08, i fumi di combustione subiscono una prima depolverizzazione nei cicloni separatori D32/1 e D32/2. Le polveri abbattute ritornano, tramite coclea, in alimentazione all'essiccatore, mentre i fumi, parzialmente depolverizzati, fluiscono alla

temperatura di 85+125°C al filtro a maniche P104, il cui lavaggio avviene ciclicamente mediante aria compressa esterna in controcorrente riscaldata attraverso lo scambiatore a vapore E101.

In uscita dal filtro a maniche P104 l'aria viene aspirata dal ventilatore P107, avente la funzione di tenere in depressione tutto l'impianto, ed è quindi inviata all'atmosfera dal camino n. 191.

### **Camini n. 194 e n. 195 – Trasferimento fluorite**

Sostanza inquinante presente: polveri.

L'unità di trattamento è composta da:

- 2 filtri a maniche (PF201/2 e PF201/3).

La fluorite essiccata è trasferita tramite trasporto pneumatico ai silos di stoccaggio delle linee di produzione.

I sili delle linee produttive 10a e 11a (D201/10 e D201/11) sono dotati rispettivamente di filtro a maniche (PF201/2 e PF201/3), tenuti in depressione dai ventilatori P211/2 e P211/3, per la depolverizzazione dell'aria del trasporto pneumatico, prima dell'emissione in atmosfera attraverso i camini n.194 e 195.

### **Camini n. 192a, n. 192b e n. 558 – Produzione THF**

Sostanze inquinanti presenti: ossidi di azoto da combustione metano.

La sezione FO2 (produzione THF) comprende anche tre forni di combustione: due forni (B304/10-11, uno per ciascuna linea) sono utilizzati per il riscaldamento dei reattori B301/10-11 (uno per ciascuna linea) ed un forno (caldaia Bertrams YB359) è utilizzato per il riscaldamento dell'olio diatermico che circola nei preriscaldatori della fluorite E357/10-11.

#### Camino n.558

I fumi provenienti dalla combustione del metano nella caldaia YB359 sono emessi in atmosfera dal camino n. 558.

#### Camini n. 192a/b

I fumi provenienti dalla combustione del metano nei forni B304/10-11 vengono mantenuti in circolazione dai ventilatori P305/10-11 e fatti passare attraverso i recuperatori di calore E309/10-11 che riscaldano l'aria comburente spinta nel circuito dai ventilatori P308/10-11, prima di essere emessi in atmosfera dai camini n. 192a e n. 192b.

## **Camino n. 537 – Abbattimento centralizzato sfiati**

Sostanze inquinanti presenti: acido cloridrico, ossidi di azoto, fluoruri inorganici, ossidi di zolfo.

L'unità di trattamento è composta da:

- 2 Colonne (C444 e C444/1), una di scorta all'altra, ciascuna dotata di 3 venturi con spruzzatori in equicorrente, che possono trattare 10.000 m<sup>3</sup>/h di flusso gassoso,
- 2 ventilatori di coda P445/1-2 (uno di scorta all'altro) con le seguenti caratteristiche: portata 10.000 m<sup>3</sup>/h, prevalenza 1.000 mmH<sub>2</sub>O,
- 2 separatori di gocce D444 e D441, provvisti di tampone a maglie, posti a valle di ciascuna colonna
- 2 pompe G442/1-2 per il riciclo della soluzione alcalina di lavaggio, da 25 m<sup>3</sup>/h di portata e 3 kg/cm<sup>2</sup> di prevalenza
- 1 serbatoio d'accumulo della soluzione alcalina D440.

Gli sfiati di processo provenienti dall'impianto sono convogliati allo scrubber centralizzato per il trattamento alcalino prima dell'invio in atmosfera attraverso il camino n. 537.

L'abbattimento è effettuato con una soluzione acquosa di soda al 10-12% in equicorrente, che assicura l'assorbimento e la neutralizzazione di HF, SiF<sub>4</sub>, ed SO<sub>2</sub>.

I gas vengono emessi in atmosfera dopo essere stati fatti passare attraverso i cicloni D444 o D441, per l'eliminazione delle gocce trascinate, ed analizzati in continuo da un apposito dispositivo che determina il tenore di SO<sub>2</sub> degli sfiati emessi.

La soda necessaria all'abbattimento dell'acidità contenuta nel serbatoio D440 è analizzata dal pHmetro pHT440 il cui valore è riportato a DCS con soglie allarmate. La soda esausta è inviata alla vasca D1992 e da qui al neutralizzatore D500/3.

Si precisa che, relativamente a tale emissione, non sono più presenti gli inquinanti idroclorofluorocarburi e cloro, citati nella precedente AIA (Provvedimento n. 140/2007), in quanto sono stati dismessi gli impianti da cui si originavano. Inoltre, la portata emessa dal camino alla massima capacità produttiva è aumentata rispetto a quella indicata nella precedente AIA (Provvedimento n. 140/2007) per modifiche di esercizio necessarie a garantire la conformità al D.Lgs. 105/2015 e s.m.i. e al D.Lgs. 81/2008 e s.m.i. (motivi di sicurezza/igiene).

## **Camini n. 544, 554 e 680 – Sezione gessi e Calce**

Sostanze inquinanti presenti: fluoro e fluoruri, ossidi di zolfo, polveri.

### Camino n.544 (GG1)

L'unità di trattamento è composta da:

- filtro a maniche sulla macinazione
- Abbattimento ad acqua e 2 cicloni P651/1 e P651/2 sulla granulazione

Il camino n. 544 convoglia in atmosfera le emissioni che si generano dal reparto GG1 di granulazione, macinazione e trasporto pneumatico del gesso.

Al camino sono inviati il flusso della sezione macinazione attraverso il ventilatore P690 ed il filtro a maniche (F667), che tratta l'aria utilizzata per il trasporto pneumatico del gesso macinato ai silos di stoccaggio D676/A-B.

Allo stesso camino è inviato il flusso della sezione granulazione.

Tale flusso è preliminarmente trattato tramite abbattimento con acqua e soggetto a separazione nei cicloni P651/1-2. Infine, per mezzo di due ventilatori, uno di scorta all'altro (P652/1-2) è inviata al camino.

### Camino n.680 (silos calce)

L'unità di trattamento è composta da:

- un filtro a maniche PF825

Il camino n. 680 convoglia in atmosfera le emissioni provenienti dalle operazioni di scarico della calce nel silo D824 e l'aria proveniente dal silo D306. L'aria necessaria per lo scarico pneumatico della calce dal silo D824 viene depolverizzata per mezzo del filtro a maniche PF825 prima di essere emessa all'atmosfera dal camino n. 680. A questo camino arriva anche l'aria dal silo D306, in cui è stoccata la calce per la produzione del latte di calce necessario alla neutralizzazione delle acque acide del serbatoio D500/3.

### Camino n.554 (Calce di neutralizzazione uscita reattori)

L'unità di trattamento è composta da:

- un filtro a maniche PF668/1

Il camino n. 554 convoglia in atmosfera le emissioni provenienti dal trasporto pneumatico della calce dal silo D824 al silo D663. Quest'ultimo silos è dotato di un filtro a maniche PF668/1 per la purificazione dell'aria di trasporto, aspirata dal ventilatore P668A/1 ed emessa all'atmosfera dal camino n. 554.

### **Camini n. 772 e n. 773 – Impianto termico per la produzione di vapore (package 1)**

Sostanza inquinante presente: ossidi di azoto da combustione metano.

I camini emettono in atmosfera i fumi prodotti nelle due caldaie a gas naturale che costituiscono il package 1 dell'impianto di produzione vapore. L'impianto di combustione del metano è a bassa emissione di inquinanti con valori di  $\text{NO}_x < 120 \text{ mg/Nm}^3$  riferito a 3% di  $\text{O}_2$ .

### **Camini n. 774 – Impianto termico per la produzione di vapore (package 2)**

Sostanza inquinante presente: ossidi di azoto da combustione metano.

Il camino emette in atmosfera i fumi prodotti nella caldaia a gas naturale che costituisce il package 2 dell'impianto di produzione vapore. L'impianto di combustione del metano è a bassa emissione di inquinanti con valori di  $\text{NO}_x < 120 \text{ mg/Nm}^3$  riferito a 3% di  $\text{O}_2$ .

### **Camino n. 775 – Impianto di cogenerazione**

Emissione in atmosfera dei i fumi prodotti nel motore alternativo (ciclo Otto) dell'impianto di cogenerazione, alimentato a gas naturale, previo passaggio dei fumi nella caldaia a recupero per la produzione di vapore.

### **Camini n. L01÷L06 – Cappe di laboratorio**

Emissioni in atmosfera dalle 6 cappe di laboratorio presenti in stabilimento. Tali emissioni sono saltuarie (per circa 5 ore/giorno nell'arco di 8 ore) e risultano emissioni poco significative.

### **Camino n. 776 – Stoccaggio anidride macinata**

Emissioni provenienti dall'impianti di trasferimento e stoccaggio anidride macinata.

### **Camino n. 001 – Nuova Sezione Reazione HF / Silos Fluorite**

Emissione dalla sezione di reazione per il trasporto della fluorite essiccata (Silos fluorite). La modalità di abbattimento delle polveri è tramite filtro a maniche.

### **Camino n. 002 – Nuova Sezione Reazione HF / Medio impianto di combustione**

Questo camino convoglia in atmosfera le emissioni provenienti dalla nuova sezione di reazione HF per l'impianto medio di combustione.

### **Camino n. 003 – Nuova Sezione Reazione HF / Silos Calce**

Emissioni provenienti dal trasporto pneumatico della calce (sfiato silos calce). La modalità di abbattimento delle polveri è tramite filtro a maniche

### **Camino n. 004 – Impianto Acido solforico / Scrubber fusione**

Emissioni provenienti da scrubber stoccaggi – trattamento effluenti gassosi da serbatoi di zolfo liquido filtrato. La modalità di abbattimento degli inquinanti è tramite scrubber ad umido.

### **Camino n. 005 – Impianto Acido solforico / Scrubber finale**

Emissioni provenienti da scrubber finale impianto produzione acido solforico. La modalità di abbattimento degli inquinanti è tramite scrubber ad umido.

### **Camino n. 006 – Impianto Acido solforico / Preriscaldamento fornace**

Emissioni provenienti dal preriscaldamento della fornace. Trattasi di un'emissione discontinua in quanto sarà attivo solamente in avviamento dell'impianto.

### **Camino n. 007 – Impianto Clorodifluorometano / Termossidazione**

Emissioni provenienti dall'impianto di produzione clorodifluorometano.

### 5.2.2.2 EMISSIONI NON CONVOGLIATE

Presso il complesso produttivo dell'azienda non sono presenti emissioni non convogliate in atmosfera (emissioni diffuse).

### 5.2.3 SCARICHI IDRICI

L'azienda è dotata delle seguenti reti fognarie:

- Fogna bianca, in cui sono collettate le acque meteoriche esterne agli impianti produttivi (compreso area ex Meforex e Bollate), lo spurgo delle torri di raffreddamento e lo sfioro delle vasche Imhoff (utilizzate per trattare gli scarichi igienici delle palazzine). Si aggiungono alcuni flussi residuali trascurabili quali tracciatore di vapore, riscaldamento uffici, lavaocchi e dispositivi antigelo, fontanelle di acqua potabile, ecc. Tale rete fognaria è collettata all'impianto di trattamento a carboni attivi. Dopo il trattamento le acque sono normalmente recuperate alle torri di raffreddamento per minimizzare l'uso di acqua. In caso di eventi eccezionali di pioggia, con conseguente aumento di flusso (non trattabile all'impianto di trattamento a carboni attivi), o in caso di manutenzione della sezione a carboni attivi, viene attivato lo scarico 1AU (punto di scarico autorizzato) che confluisce nella rete fognaria del Petrolchimico verso il punto di scarico continuo multisocietario denominato "SM2" sversante nel Canale Lusore,
- fogna di processo, in cui sono collettate le acque di processo ed eventuali spandimenti accidentali. Tale rete fognaria è collettata all'impianto di neutralizzazione con latte di calce (D500/3),
- fogna acida, in cui sono collettate le acque meteoriche potenzialmente inquinate per dilavamento delle aree di impianto FO. Tale rete fognaria è collettata alla sezione SG3, costituita da un insieme di vasche di raccolta. Da qui le acque sono inviate all'impianto di neutralizzazione con latte di calce (D500/3).

Le acque trattate nell'impianto di neutralizzazione con latte di calce (D500/3) sono inviate tramite lo sfioro dei decantatori D501/1/2 alla sezione di trattamento SG31, impianto cui affluiscono i vari reflui delle aziende coinsediate nel petrolchimico.

Nella seguente tabella sono riportati i quantitativi di acque reflue scaricate all'attuale capacità produttiva e alla futura.

SCARICHI IDRICI (m <sup>3</sup> /anno)		
Tipologia	Attuale capacità produttiva	Alla futura capacità produttiva
Acque reflue (a SG 31)	275'000	517'542
Acque bianche (a 1AU)	Indipendente dalla capacità produttiva	Indipendente dalla capacità produttiva

In funzione delle modifiche e del contestuale aumento della portata, l'azienda dichiara che lo scarico attuale sarà in grado di gestire la portata futura.

#### 5.2.4 RIFIUTI

Alkeemia S.p.A. produce rifiuti pericolosi e non pericolosi. La totalità dei rifiuti prodotti è smaltita all'esterno dello stabilimento mediante conferimento a smaltitori autorizzati.

Si rimanda alla Scheda C13 alla nuova capacità produttiva.

#### 5.2.5 RUMORE

La Città Metropolitana di Venezia, di cui Porto Marghera fa parte, possiede una propria classificazione acustica. Lo stabilimento ALKEEMIA è situato in una zona di classe VI (aree esclusivamente interessate da insediamenti industriali e prive di insediamenti abitativi), pertanto ai sensi del DPCM. 14/11/1997 "Determinazione dei valori limite delle sorgenti sonore" deve rispettare come valori limite assoluti di emissione 65 dB(A), sia durante il periodo diurno che il periodo notturno.

Sulla base delle misure effettuate, riportate nell'Allegato B.24, emerge che il rumore prodotto dallo stabilimento ALKEEMIA non raggiunge valori significativi e rimane sotto i 65 dB(A).

È stato effettuato anche una valutazione di previsionale acustico nella quale emerge il rispetto dei limiti di legge anche nella situazione futura.

### 5.3 ODORI

In relazione ai fastidi connessi agli odori, si precisa che non si sono avute segnalazioni di fastidi da odori nell'area circostante lo stabilimento dal rilascio dell'AIA. Si rimanda all'Allegato B.29 per la valutazione delle emissioni odorigene nell'area circostante lo stabilimento.

### 5.4 AMIANTO

Annualmente viene effettuata un'analisi rischio amianto con relativa mappatura. Sulla base di tale documento vengono definite e pianificate le azioni per mettere in sicurezza o bonificare le aree a rischio.

Inoltre, l'Azienda ha adottato le seguenti misure di sicurezza:

- ha designato una figura responsabile con compiti di controllo e coordinamento di tutte le attività manutentive che possono interessare i materiali contenenti amianto;
- tiene idonea documentazione in cui risulta l'ubicazione dei materiali contenenti amianto;
- ha predisposto idonee procedure che consentano il rispetto di efficaci misure di sicurezza durante le attività che possano causare disturbo ai materiali contenenti amianto;
- ha informato il personale sulla presenza di amianto in stabilimento, sui rischi potenziali e sui comportamenti da adottare.

### 5.5 SOSTANZE LESIVE PER L'OZONO E GAS EFFETTO SERRA

I fluidi utilizzati nei circuiti frigoriferi sono ammoniaca e R134a.

Nei condizionatori dei locali è utilizzato R134a, R22, R32, R407c, R410a.

Negli interruttori sigillati è usato SF6.

Tutte le apparecchiature sono controllate come disposto dalla normativa vigente.

### 5.6 INQUINAMENTO LUMINOSO

L'impianto di illuminazione copre gli impianti, le strade e i piazzali dello stabilimento; un sistema di gestione automatica dell'impianto provvede all'illuminazione in orario non lavorativo (funzionamento crepuscolare). L'impianto di illuminazione è stato progettato in modo da evitare,

per quanto possibile, ogni irradiazione di luce diretta al di fuori delle aree a cui essa è funzionalmente dedicata, ed in particolare verso la volta celeste.

## **5.7 RADIAZIONI**

Aspetto non presente

## **6. MANUTENZIONE DEGLI IMPIANTI**

Gli impianti e tutta la relativa strumentazione sono sottoposti a manutenzione periodica e preventiva; in particolare viene effettuata una fermata totale di tutti gli impianti all'anno, della durata di 3 settimane. Inoltre, nell'impianto FO vengono effettuate 2 fermate parziali all'anno (ossia viene fermata una delle linee di produzione), della durata di 8 giorni ciascuna.

Nell'ultimo anno di esercizio non si sono verificati blocchi temporanei non programmati.

## **7. AVVIAMENTO E TRANSITORI**

Durante l'avviamento e i transitori si possono escludere impatti sulle emissioni in atmosfera e sui reflui liquidi generati dal processo.

Le procedure di avviamento prevedono un leggero maggior consumo di fluorite.

## **8. SISTEMI DI REGOLAZIONE, CONTROLLO E SICUREZZA**

Il processo è gestito da un sistema di controllo distribuito (DCS), che tiene sotto controllo tutti i parametri di processo (portata, temperatura, pressione, ecc.) e gestisce le logiche di arresto, allarme e blocco.