

## DCE, CVM e PVC

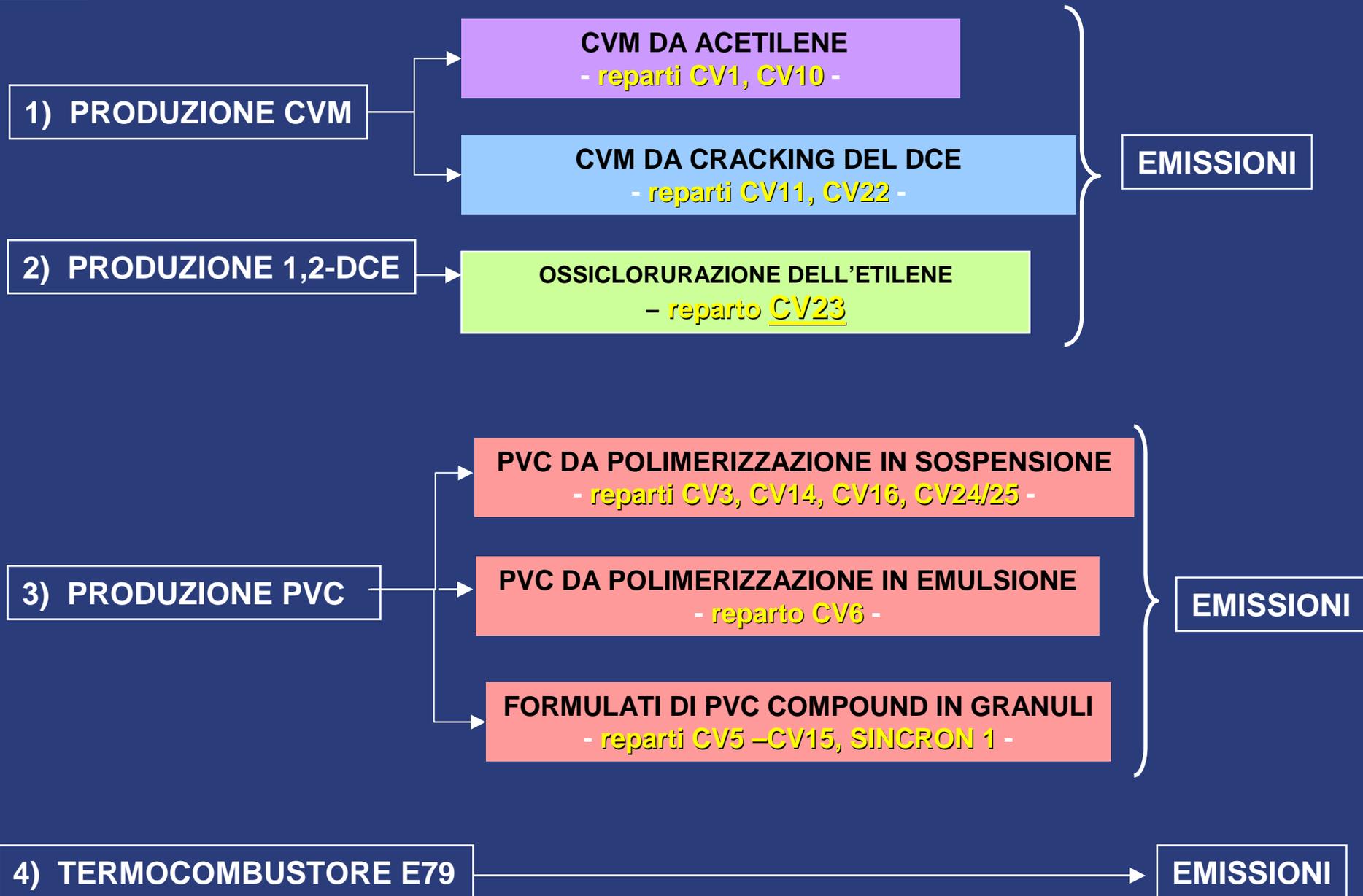
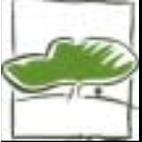
Il cloruro di vinile monomero (CVM) viene utilizzato quasi esclusivamente per la produzione del polivinilcloruro (PVC) e dei suoi omo e copolimeri, a meno di una piccola parte che viene impiegata nella produzione dei solventi clorurati.

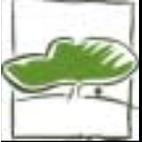
Una piccola parte di dicloroetano (DCE) è utilizzata per la sintesi dell'etilendiammina.

Quasi sempre il processo DCE/CVM è integrato con la produzione di cloro.



Di seguito viene riportata una schematizzazione dei cicli produttivi coinvolti e una sintesi delle caratteristiche principali degli impianti e delle emissioni in atmosfera d essi associati.





## PRODUZIONE CVM DA ACETILENE - reparti CV1, CV10 -

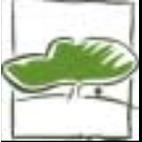
Il primo impianto di CVM via acetilene entra in funzione tra il 1952 e il 1954, col reparto CV1 (verrà fermato nel 1970). Nel 1957, viene reso operativo anche l'impianto CV10 (verrà fermato nel 1985), del tutto analogo al primo. Entrambi vengono costruiti dalla Sicedison.

Dal 1957 al 1970 la Sicedison effettuò diversi investimenti, mirati esclusivamente al potenziamento delle produzioni nel CV10 attraverso l'installazione di nuovi convertitori, passando da circa 26.000 ton/anno (1957) a circa 100.000 ton/anno.

Il CVM veniva prodotto per sintesi diretta fra acetilene e acido cloridrico in presenza di cloruro mercurico come catalizzatore. Lo schema produttivo del CV10 si può suddividere in quattro fasi:

- compressione ed essiccamento dell'acetilene;
- sintesi;
- condensazione del CVM;
- purificazione e stoccaggio del CVM nell'impianto CV11.

L'impianto CV10 risultava fortemente integrato con l'impianto CV11 (entrato in marcia nel 1958) dal quale riceveva l'acido cloridrico e con cui aveva in comune la sezione distillazione. Nell'impianto CV11 si otteneva il CVM dal cracking dell'1,2-DCE (che proveniva dagli stabilimenti Montedison di Mantova e Priolo e, in un secondo momento, dal CV23 che entrò in produzione nel 1972), il quale veniva essiccato e scisso nei forni di cracking per formare CVM e HCl.



## PRODUZIONE CVM DA CRACKING DEL DCE - reparti CV11, CV22 -

L'impianto **CV11** è stato costruito dalla Sicedison nel 1958 nella II<sup>a</sup> Zona Industriale e produceva CVM ottenuto dal cracking del 1,2-DCE con iniezione di cloro per favorirne la conversione. Esso costituiva in pratica un unico impianto con il CV10 (1957) al quale forniva l'acido cloridrico.

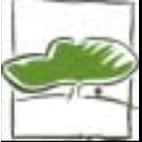
Dal 1960 al 1972 l'impianto subì un potenziamento della capacità produttiva passando da circa 26.350 ton/anno fino a 110.000 ton/anno attraverso le installazioni di nuovi forni e aggiornamenti tecnologici.

Nel 1971 entrò in produzione anche l'impianto **CV22**, adibito allo stesso processo produttivo del CV11. Il CV22 fu costruito dalla Montedison ed è attualmente in marcia benché il suo assetto nel tempo ha subito varie modifiche alcune delle quali piuttosto considerevoli; nel 1989 fu previsto e realizzato un ampliamento della potenzialità produttiva del CV22 da 180 kton/anno a 250 kton/anno, con l'installazione di un quinto forno di cracking di DCE per la produzione di CVM.

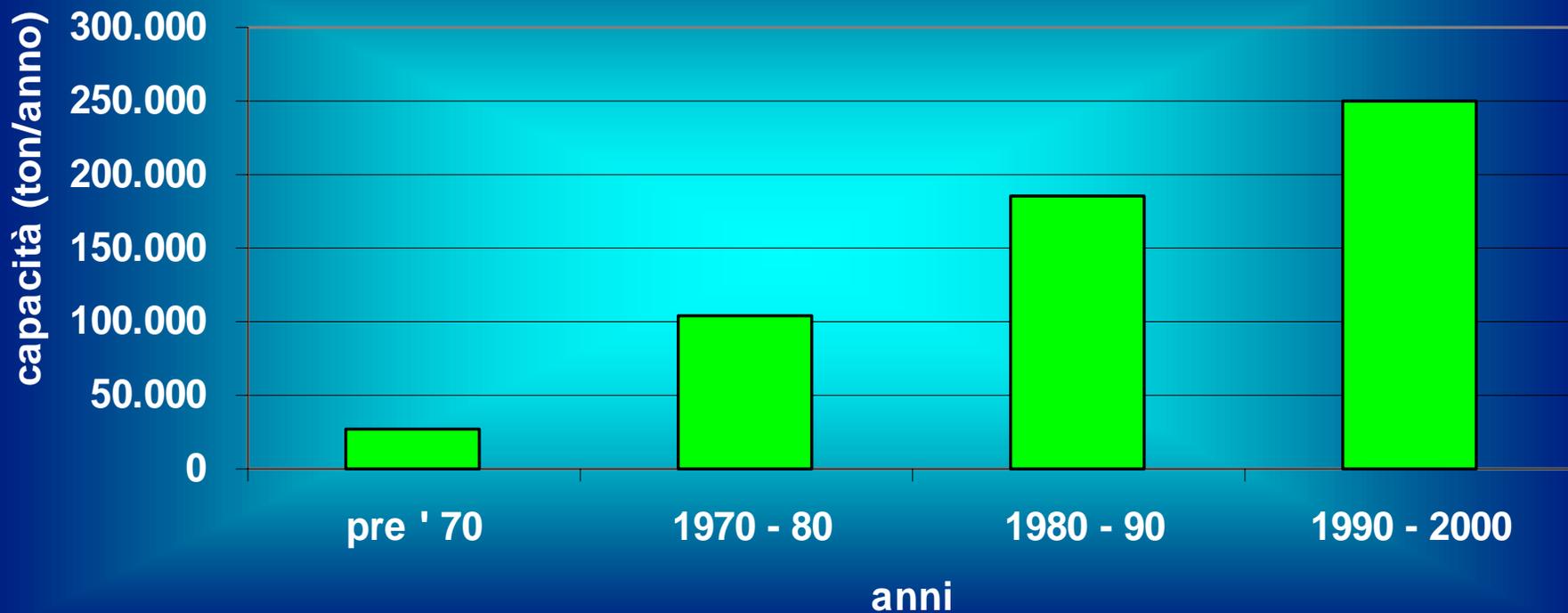
Dal 1 ottobre del 1990 gli impianti di produzione PVC-CVM divennero di proprietà dell'E.V.C., ma solo nel 1993 vi fu il passaggio di consegne nella gestione.

Il processo produttivo del CVM utilizzato nel CV11 è lo stesso del CV22, di cui possiamo individuare 5 fasi fondamentali:

- essiccamento e stoccaggio dell'1,2-DCE;
- cracking dell'1,2-DCE (rottura della molecola di dicloroetano con la formazione di CVM e HCl);
- condensazione della miscela;
- strippaggio, distillazione e stoccaggio del CVM;
- purificazione dell'1,2-DCE.



### Produzione di CVM da 1,2-DCE





## PRODUZIONE 1,2-DCE PER OSSICLORURAZIONE DELL'ETILENE – reparto CV23

L'impianto CV23 è stato costruito nel 1972 ad opera della Montedison ed è attualmente ancora in marcia con proprietà e gestione E.V.C. Italia. Non ha subito in tutto questo tempo particolari interventi, salvo per la capacità produttiva che ha avuto un suo considerevole incremento in relazione alla realizzazione del quinto forno di cracking.

Dal 1976 al 1987 la Montedison attuò una serie di interventi al fine di migliorare l'impiantistica per ridurre le emissioni in atmosfera;

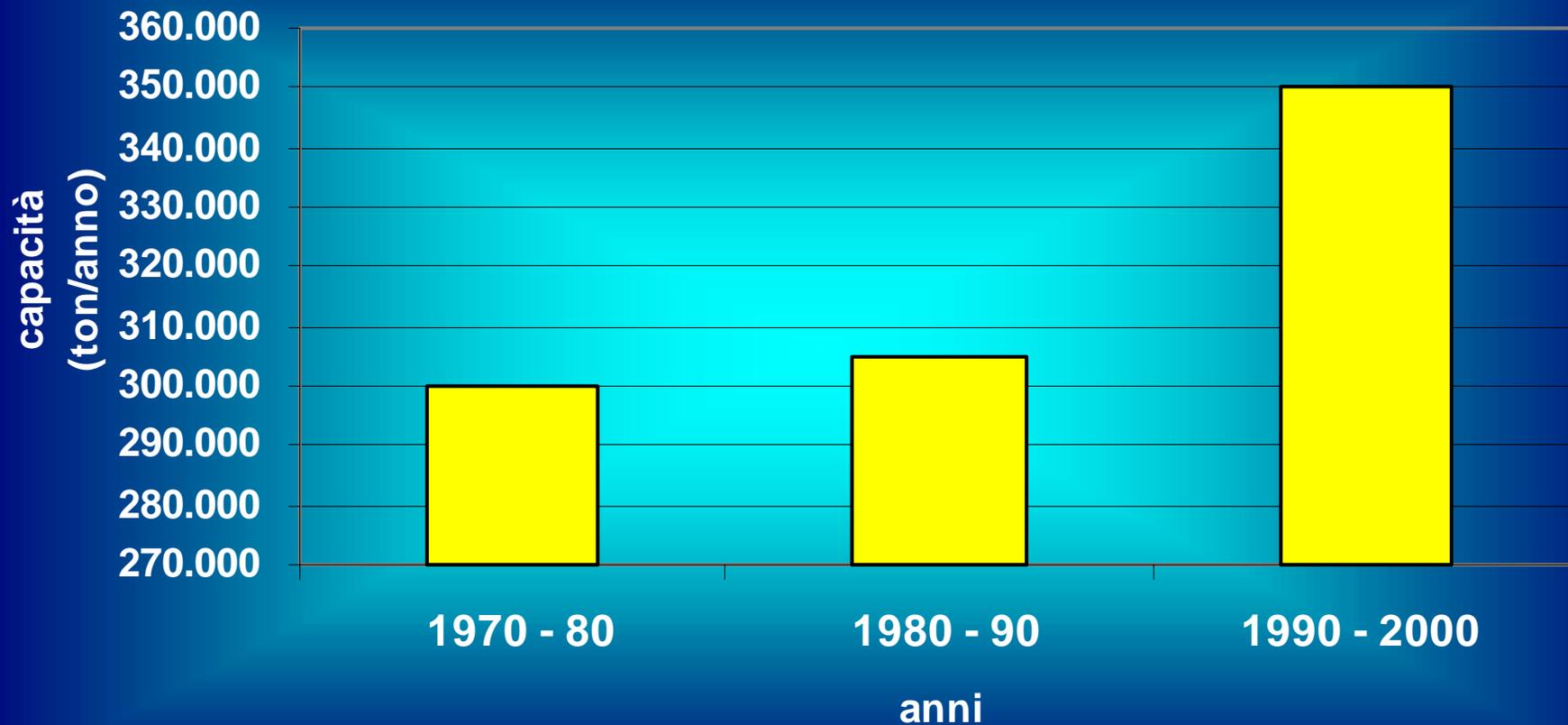
Il CV23, come anche il CV22 (1971), risulta fortemente integrato con il petrolchimico. Infatti, da esso riceve come materie prime l'etilene dagli impianti Enichem e l'acido cloridrico proveniente in parte dal ciclo di produzione degli isocianati (TDI) e dall'impianto DL-2 di produzione dei solventi clorurati, in parte per recupero dallo stesso impianto di produzione del CVM (CV22).

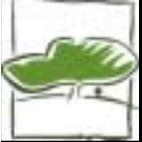
Il DCE si ottiene industrialmente attraverso due tipi di reazione:

1. l'addizione diretta di cloro all'etilene;
2. l'ossiclorurazione dell'etilene con acido cloridrico e ossigeno.



## Produzione di 1,2 DCE





## TERMOCOMBUSTORE E79

Operativo dal '93, è l'impianto di termocombustione (portata max della combustione 45.000 Nm<sup>3</sup>/h) che tratta tutti gli sfiati clorurati provenienti dagli impianti CV22/23 e CV24, stoccaggio CVM e altri impianti EniChem.

In particolare, oltre ai gas provenienti dai reattori di ossiclorurazione, l'impianto di termocombustione raccoglie le emissioni provenienti dalla polmonazione dei serbatoi del DCE, quelle provenienti dall'impianto di produzione PVC e contenenti CVM e le emissioni da altri stoccaggi e apparecchiature dell'impianto DCE/CVM nonché le possibili polmonazioni e/o bonifiche delle sfere del CVM, utilizzate per il carico navi o ferrocisterne.

Tali reflui vengono raccolti ed inviati in una camera di combustione, mantenuta alla temperatura di 950°C per mezzo di combustibile ausiliario (metano e/o gas povero). Un ventilatore fornisce l'aria di combustione necessaria a mantenere un eccesso di ossigeno nei fumi pari al 6%.

Infine i fumi vengono trattati in una colonna di abbattimento con soda per abbattere il contenuto di acido cloridrico che si è liberato nella reazione di combustione dei clorurati.

Le emissioni in atmosfera caratteristiche derivanti dall'inceneritore E79 sono sostanzialmente di NO<sub>x</sub>, acido cloridrico e diossine e furani. Per la loro stima non è stato necessario utilizzare dati di fattori di emissione in quanto i fumi sono stati costantemente monitorati ed i dati di emissione forniti alla Provincia di Venezia.



## PRODUZIONE DI PVC DA POLIMERIZZAZIONE IN SOSPENSIONE

- reparti CV3, CV14, CV16, CV24/25 -

I reparti CV14 e CV16 di produzione del PVC in sospensione sono stati avviati rispettivamente nel 1958 e nel 1961 e sono rimasti operativi fino al 1987/88. Nei reparti CV14 e CV16 erano installate 34 autoclavi.

Sugli impianti CV16 si producevano omopolimeri ottenuti solo dal CVM, mentre sugli impianti CV14, limitatamente a 6 autoclavi, si producevano anche copolimeri a base di cloruro di vinile e acetato di vinile. La polimerizzazione veniva prodotta in autoclavi smaltate, incamiciate e dotate di agitatore e di due frangiflutto.

La produzione del PVC nei CV14 e 16 è stata definitivamente fermata nel 1987/88 e sopperita dalla produzione del PVC nei due impianti CV 24 e CV25 attualmente operativi. La capacità produttiva dell'impianto era di 165.000 ton/anno, ma da fine '96 tale capacità è stata portata a 185.000 /anno.

Il reparto si articola su due linee di produzione, ciascuna delle quali è dotata di 6 autoclavi di polimerizzazione da 45 m<sup>3</sup> ciascuna, operanti in discontinuo:

- Polimerizzazione (CV24)
- Strippaggio (CV24)
- Essiccamento (CV25)
- Stoccaggio prodotto finito (CV25)



## PRODUZIONE DI PVC DA POLIMERIZZAZIONE IN EMULSIONE

- reparto CV6 -

Il reparto CV6 è costituito dall'impianto di produzione del PVC con la tecnologia "in emulsione" su know-how della società Monsanto. L'impianto è stato avviato nel 1956 ed è stato dismesso nel 1990.

## PRODUZIONE DI FORMULATI DI PVC COMPOUND IN GRANULI

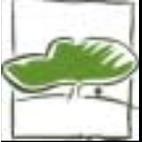
- reparti CV5 –CV15, SINCRON 1 -

Questa produzione consiste nella formulazione di **PVC compound rigido** (utilizzato per le produzioni nei settori che prevedono la costruzione di tapparelle, di infissi, di tubazioni, di grondaie...) e **di PVC compound plastificato** (utilizzato per ricoperture, teli plastificati, ricoperture dei cavi elettrici, abbigliamento...)

Nel prodotto rigido il PVC rappresenta il 90-95% della carica, nel plastificato il 50% circa.

L'impianto CV5-15, rimasto in marcia fino al 1990 per poi essere sostituito dal Sincron 1, era costituito da due sezioni: il CV5, messo in marcia nel 1953, costituito da 3 linee, e il CV15, messo in marcia nel 1960, costituito da 12 linee. In queste fasi venivano impiegate macchine piuttosto semplici che dovevano servire a gelificare ed omogeneizzare la massa in polvere, che veniva trasformata in un prodotto fuso che poi passava a valle attraverso un granulatore che la riduceva in granuli.

Nel 1988 viene avviato il Sincron 1 per cui l'impianto CV5-15 viene portato gradualmente a fermata.

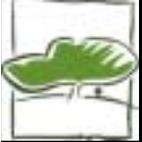


## Emissioni in atmosfera

Nella produzione industriale del CVM lo stesso CVM, essendo un accertato cancerogeno, è l'inquinante gassoso di maggiore preoccupazione; altri potenziali inquinanti sono il DCE e gli idrocarburi clorurati.

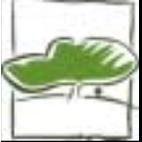
Le sorgenti di emissione possono essere molteplici:

- scarichi puntuali dai reattori e dalle apparecchiature di frazionamento,
- stoccaggio delle materie prime e dei prodotti,
- perdite fuggitive,
- prodotti della combustione dei fuels.



## Emissioni in atmosfera dai reparti CV1 e CV10

Nel caso specifico di questi reparti, i gas di spurgo, costituiti principalmente da gas incondensabili (azoto, anidride carbonica, acetilene, acido cloridrico e CVM), a valle della condensazione del CVM, venivano trattati con un sistema di lavaggio con acqua per l'abbattimento dell'acido cloridrico e, poi, inviati in fiaccola. Una fiaccola (o torcia calda), in generale ed a maggior ragione nello specifico caso, non è in grado di ossidare significativamente i prodotti clorurati (salvo utilizzare delle torce catalitiche) e, comunque, nell'ossidazione dà luogo a  $\text{CO}_2$  ed HCl. Per cui, tutto il CVM, contenuto nei gas di spurgo del CV1/10, si andava a disperdere in atmosfera o come CVM stesso o come HCl alla quota di emissione della fiaccola.



## Emissioni in atmosfera dai reparti CV11 e CV22/23

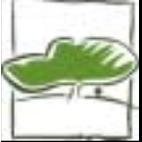
Le emissioni gassose di prodotti clorurati, queste provengono dai reattori di ossiclorurazione, dalla polmonazione dei serbatoi del dicloroetano, da altri stoccaggi e apparecchiature degli impianti, dalle polmonazioni e dalle bonifiche delle sfere di stoccaggio del CVM. Tali emissioni contengono acido cloridrico, monossido di carbonio, metano, etilene, cloro e cloruro di vinile.

Tali sfiati vengono dal '93 inviati all'impianto di termocombustione E79 dove vengono inceneriti per cui per il decennio 1990-2000 le emissioni sono considerate pari a zero (però ovviamente subentrano quelle dal termocombustore E79).

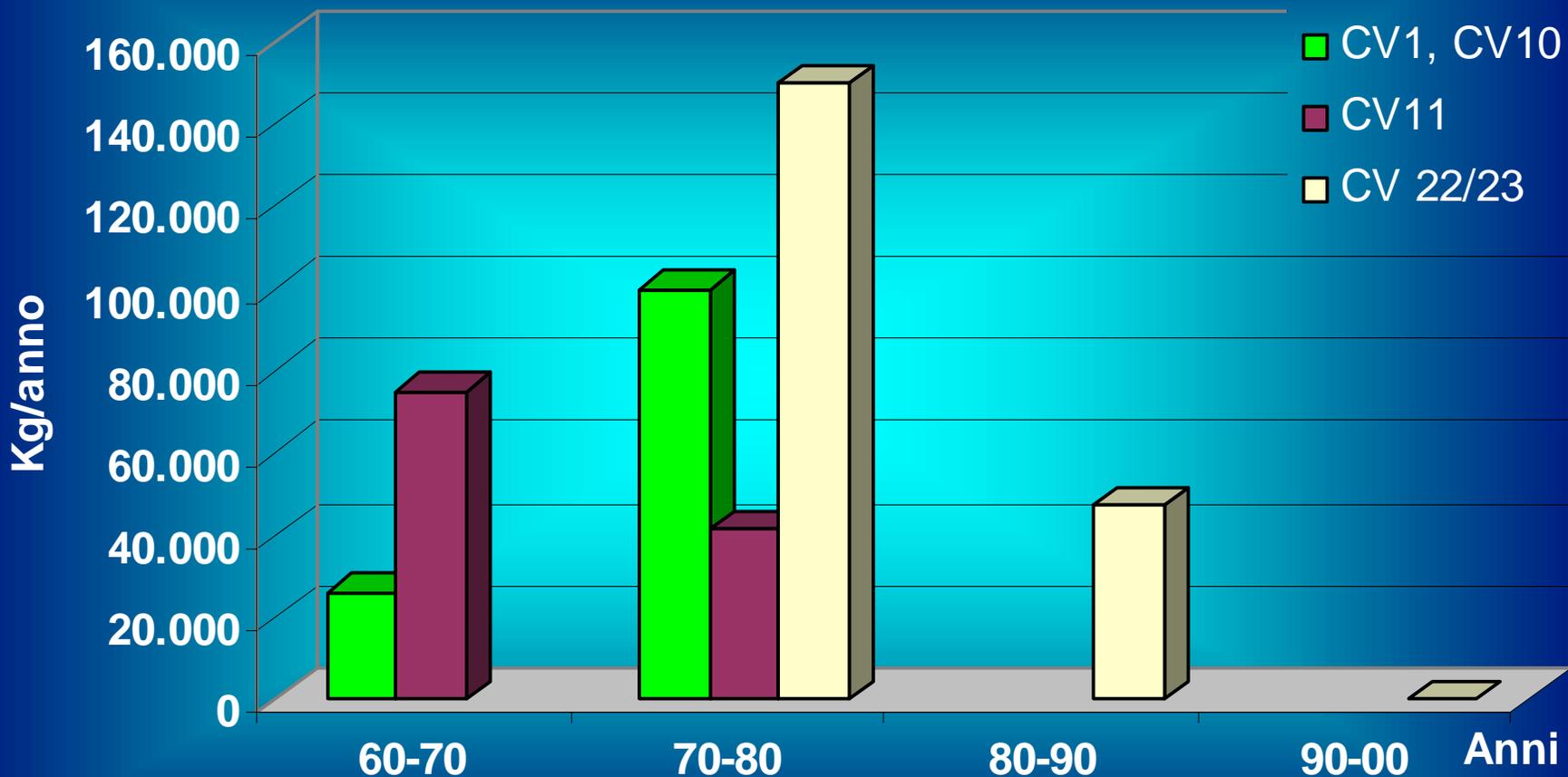
Prima della realizzazione del termocombustore, dal 1988 gli sfiati venivano collettati per essere inviati parte all'impianto di incenerimento CS28, e parte alle torri di abbattimento, così come furono polmonati alcuni serbatoi e sfiati liberi con pompe da vuoto od eiettori per poi essere mandati nella zona di assorbimento degli sfiati acidi ed all'aspirazione dei compressori dell'acido cloridrico.

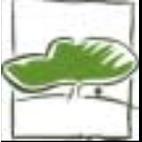
Precedentemente al 1988 gli sfiati gassosi clorurati andavano tal quali all'atmosfera, anche se tra '80-'90 si completarono una serie di interventi per ridurre le emissioni di CVM.

Infine, meno degne di rilievo rispetto alle emissioni clorurate ma comunque importanti rispetto ad un bilancio complessivo d'area, vi sono le emissioni di macroinquinanti derivanti dai forni di cracking del CV11 e del CV22.

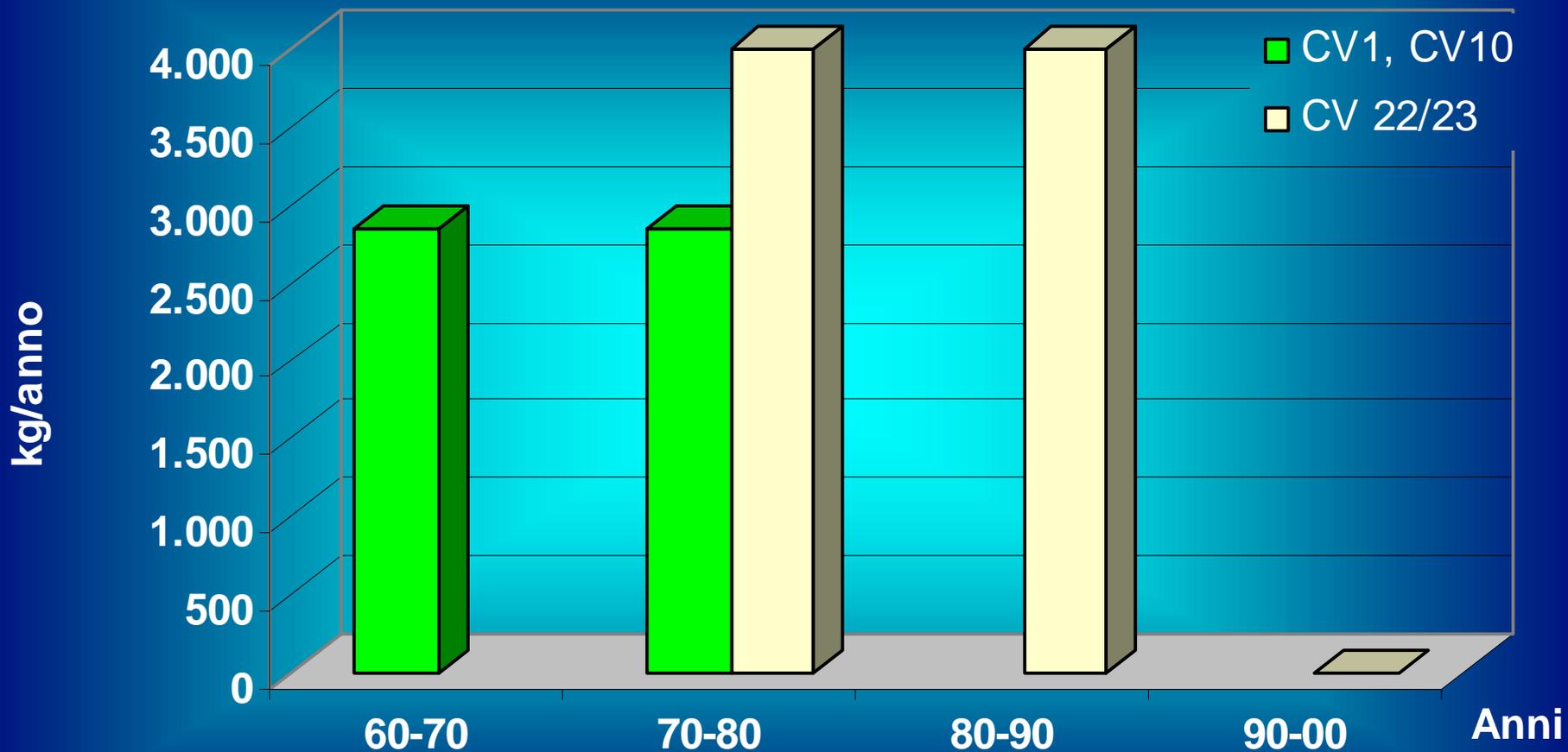


## Emissioni di CVM dai reparti CV1-CV10-CV11-CV22/23



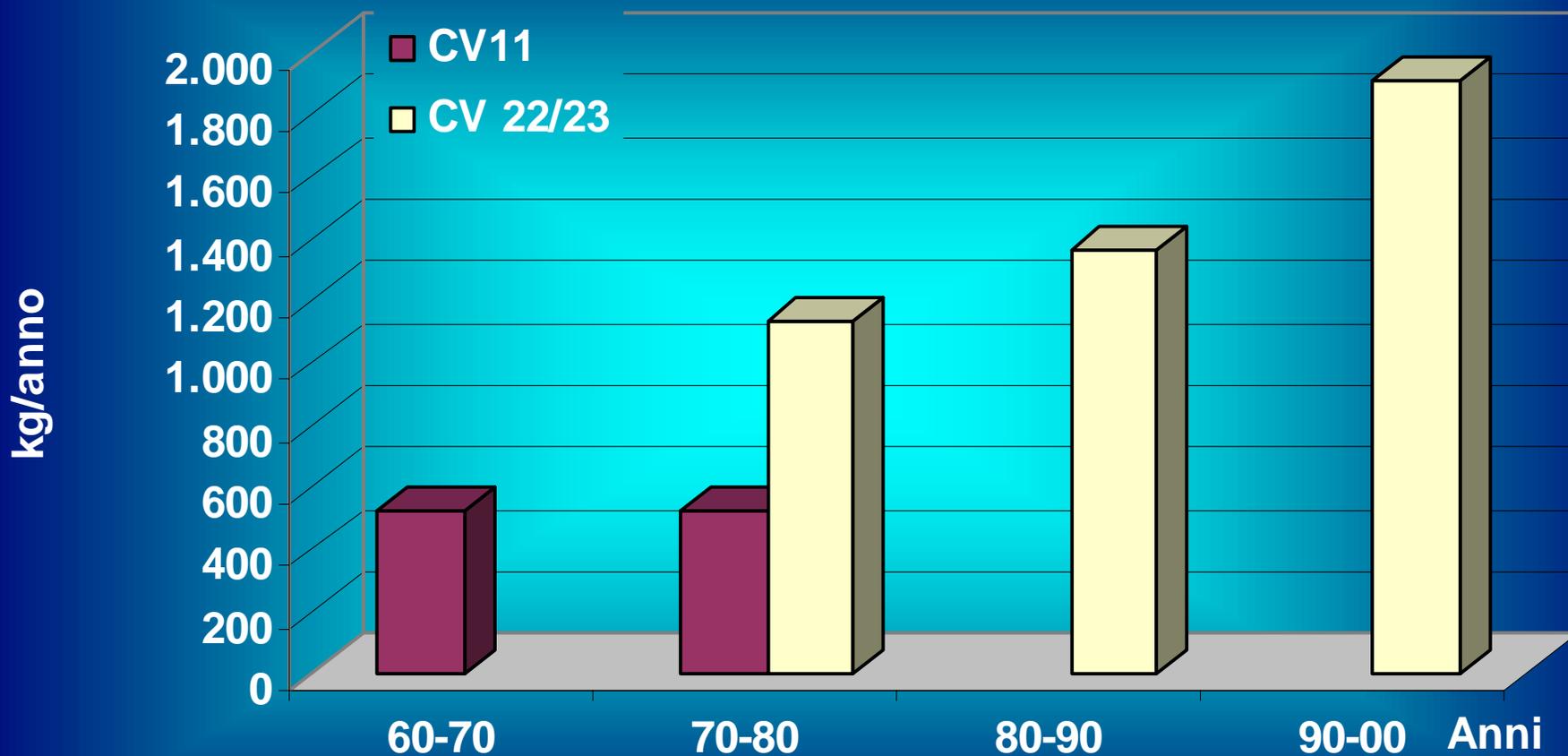


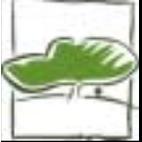
## Emissioni di HCl dai reparti CV1-CV10-CV22/23



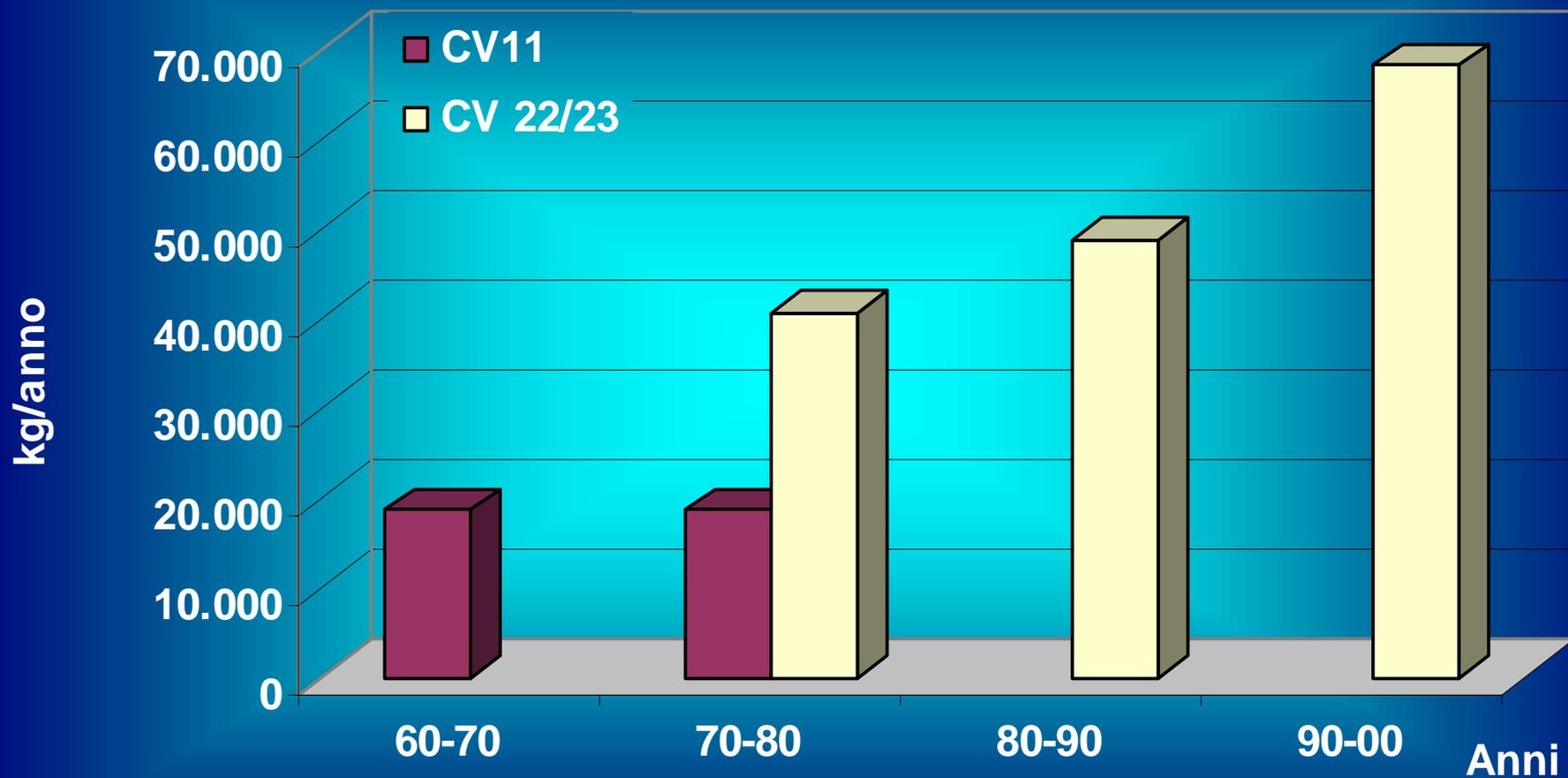


## Emissioni di polveri dai reparti CV11 - CV22/23



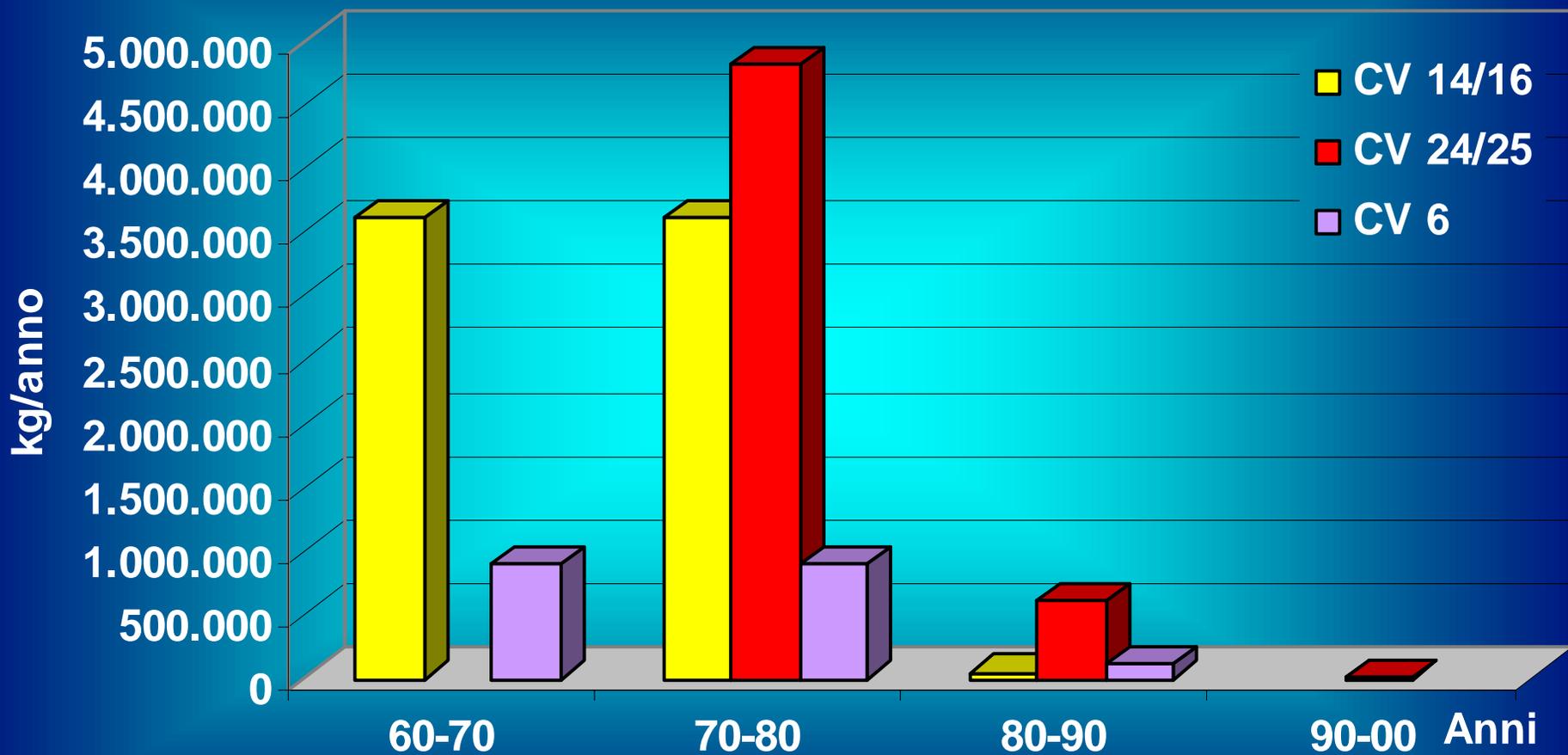


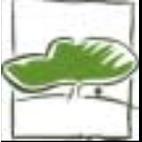
## Emissioni di NOx dai reparti CV11-CV22/23





## Emissioni di CVM dai reparti CV14/16-CV24/25-CV6





## Emissioni di Polveri-Pvc dai reparti CV3-CV14/15-CV24/25-CV6-CV15/16

