

ICARO



Stabilimento di Porto Marghera (VE)

Relazione tecnica dei processi produttivi

Marzo 2007

INDICE

1	LO STABILIMENTO ARKEMA	3
1.1	Ubicazione dello stabilimento	3
1.2	Cenni storici	6
2	IL CICLO PRODUTTIVO	7
2.1	Produzione di Acido Cianidrico	8
2.2	Produzione di Solfato Ammonico	15
2.3	Produzione di Acetoncianidrina.....	17
2.4	Impianto di trattamento acque cianidriche	23
3	SICUREZZA DELL'IMPIANTO.....	27

1 LO STABILIMENTO ARKEMA

1.1 Ubicazione dello stabilimento

L'attività dello stabilimento Arkema è svolta all'interno del polo petrolchimico multisocietario di Porto Marghera ed è finalizzata alla produzione di acetoncianidrina utilizzata quale intermedio per la produzione di polimetilmetacrilato nello stabilimento Arkema di Rho (MI).

Lo stabilimento occupa un'area di circa 28.700 m² e comprende:

- Gli impianti di processo AM7 (produzione acido cianidrico HCN), AM9 (produzione acetoncianidrina ACH) e AM8/2 (cristallizzazione della soluzione di solfato ammonico).
- L'area di stoccaggio ACH e la rampa di carico delle ferrocisterne per le spedizioni di ACH.
- Impianto di decianurazione delle acque reflue.
- Le installazioni di servizio (torre di raffreddamento, cabina elettrica).
- La palazzina sede della sala quadri, del laboratorio chimico, degli uffici e della Direzione.

Lo stabilimento è ubicato all'interno del polo petrolchimico multisocietario di Porto Marghera in corrispondenza della Zona Industriale che confina nella parte nord con la strada statale N° 11 Padana superiore.

Ad Ovest confina ancora con parte della SS11 e con la bretella di collegamento alla tangenziale di Mestre, che collega l'autostrada A4 Milano Trieste con la SS309 Romea.

A Sud confina con il canale industriale Brentella, che divide la vecchia zona industriale costruita negli anni '50 con la più recente zona industriale costruita negli anni '70-'80.

La rete stradale del polo petrolchimico è articolata all'interno della piattaforma ed è collegata con la rete viaria principale (autostrada A4 a circa 2 km), mediante bretella a doppia corsia per senso di marcia.

Gli insediamenti industriali attualmente in esercizio e vicini allo stabilimento Arkema sono i seguenti:

- Stabilimento SAPIO Produzione Idrogeno Ossigeno (produzione gas tecnici: azoto, ossigeno, argon): le distanze minime delle apparecchiature SAPIO Produzione Idrogeno Ossigeno dalle apparecchiature ARKEMA sono 15 metri (riscontrabile fra l'unità di compressione idrogeno ed il serbatoio di acetone D-01, sul lato OVEST dello Stabilimento ARKEMA) e 26 metri (riscontrabile fra il gasometro di ossigeno SAPIO Produzione Idrogeno Ossigeno e il serbatoio 624 di stoccaggio dell'acetoncyanidrina).
- Distributore carburanti di Syndial (benzina verde) posto a circa 30 metri dalla rampa di carico delle ferrocisterne di acetoncyanidrina.
- Cantiere impresa Sguassero (lavorazione materiali plastici), ubicato nell'area SG-5 ad una distanza minima di 60 metri dalle rampe di carico delle ferrocisterne.
- Officina SA5 di Syndial e relativi uffici (manutenzione meccanica ed elettrostrumentale). La distanza dalla più vicina apparecchiatura (serbatoio FA-7D) dell'impianto AM-7 è 200 metri circa.
- Impianto SAPIO Produzione Idrogeno Ossigeno denominato AL-2 (frazionamento aria e relativi stoccaggi di azoto e ossigeno liquidi). La minima distanza delle apparecchiature SAPIO Produzione Idrogeno Ossigeno dalle apparecchiature ARKEMA è 200 metri (riscontrabile fra l'unità di compressione aria e il serbatoio della soluzione cianidrica FA-7D dello Stabilimento ARKEMA).

Tutte le altre attività produttive del petrolchimico si trovano ad oltre 300 metri dagli impianti ARKEMA.

Tra gli insediamenti importanti situati nella fascia periferica del muro di cinta del polo petrolchimico si possono citare:

- A Nord, Centrale termoelettrica ENEL di P. Marghera, Società Zacchello deposito containers.
- A Sud-Ovest, le società 3V-CPM e ITALSIGMA industrie chimiche settore intermedi per detergenza.

Al di fuori del perimetro del sito petrolchimico, nell'area circoscritta dalla circonferenza di raggio pari a 1000 metri con centro in corrispondenza del reattore dell'impianto AM-7 si riscontra la presenza delle seguenti attività, aree e vie di comunicazione:

- Strada statale Padana superiore n°11 che nel punto più vicino si trova a 160 m

circa.

- Società BIASUZZI (lavorazioni di materiali per l'edilizia) situata a circa 200 metri.
- Cà Emiliani, centro abitato a più di 250 metri.
- Centri commerciali METRO e LEROY MERLIN, un cinema multisala ed altre piccole attività commerciali posti a circa 500-600 metri.
- Impianto di depurazione acque del Comune collocato a circa 700 metri.
- Strada statale Romea 309, che nel punto più vicino si trova a 700 m circa.
- Canali non navigabili (canale di scolo Lusore, canale Tron, canale Oriago, che confluiscono nel canale Brentella).

I centri abitati più prossimi , con relative distanze sono:

- Malcontenta 2 km ca.
- Marghera 2.5 km ca
- Oriago 3.5 km ca
- Mestre 4.25 km ca.

La Stazione Ferroviaria di Mestre dista dall'impianto oltre 3.5 km.

La città di Venezia, collegata con la terraferma attraverso un ponte stradale e ferroviario, è situata a circa 9 km dal polo petrolchimico.

L'aeroporto di Venezia Marco Polo di Tessera) dista ca. 10 km dallo stabilimento: le installazioni dell'impianto non rientrano nelle zone di rispetto prescritte e raccomandate dalle norme I.C.A.O. (International Civil Aviation Organization) per quanto concerne il piano di volo per l'atterraggio ed il decollo dell'Aeroporto sopra citato.

1.2 Cenni storici

Nel 1959 entrava in produzione l'impianto di acido cianidrico, sotto licenza Dupont de Nemour (USA), tutta la produzione di acido cianidrico era destinata alle produzioni di acrilonitrile e cianuri di sodio/potassio.

Nel 1964 entrava in produzione l'impianto di acetoncianidrina, sotto licenza Mitsubishi (J), per la produzione di metilmetacrilato in lastre colate e granuli situato a Porto Marghera.

Nel 1970 veniva fermata la produzione di acrilonitrile, metilmetacrilato monomero e di granuli. Tale variazione di assetti produttivi rese necessario il trasferimento, mediante autobotti e ferrocisterne, dell'acetoncianidrina da P. Marghera a Rho per alimentare l'intera filiera del metilmetacrilato (lastre metacriliche estruse e granuli).

Dal 1970 al 1995, a seguito di continue migliorie tecnologiche dei processi l'impianto acido cianidrico incrementava la capacità produttiva fino a 33.000 t/a per far fronte alle incrementate capacità produttive dei cianuri e dell'acetoncianidrina.

Nel giugno del 1995 gli impianti di produzione acido cianidrico ed acetoncianidrina venivano ceduti alla Società Elf Atochem Italia, mentre la produzione di cianuri restava ad Enichem.

A fine 1998 ha cessato il contratto di vendita di acido cianidrico ad Enichem per la produzione di cianuri di sodio e potassio.

Allo stato attuale Arkema, produce acido cianidrico che viene completamente trasformato in acetoncianidrina e spedito mediante cisterne ferroviarie allo stabilimento Arkema di Rho.

2 IL CICLO PRODUTTIVO

La produzione dello stabilimento Arkema di Porto Marghera si articola nei seguenti impianti :

- Impianto di produzione acido cianidrico (HCN), denominato impianto AM7, nel quale sono utilizzate come materie prime principali ammoniaca, metano, aria arricchita con ossigeno.
- Impianto di produzione acetoncianidrina (ACH), denominato impianto AM9, nel quale viene effettuata la sintesi partendo da acetone (AT) più acido cianidrico e la successiva purificazione dell'ACH sottovuoto.

Le attività dello stabilimento Arkema possono essere suddivise nelle seguenti principali sezioni:

FASE 1 - SEZIONE PRODUZIONE HCN
Impianto AM7 - Produzione di acido cianidrico
Impianto AM8/2 - Impianto di cristallizzazione solfato d'ammonio

FASE 2 - SEZIONE PRODUZIONE ACH
Impianto AM9 - Produzione di acetoncianidrina
Stoccaggio - spedizione di acetoncianidrina
Impianto di decianurazione acque reflue

Sono inoltre presenti servizi comuni, comprendenti i sistemi di distribuzione acqua (fredda, potabile, etc.), energia elettrica e vapore, il sistema antincendio, etc.

Per quanto riguarda le materie in ingresso ed uscita si rimanda allo schema a blocchi e quello di flusso riportato in **Allegato A.25**.

Per ulteriori dettagli in merito alle informazioni quantitative su ciascuna fase (dati sui consumi, le emissioni, ecc.), si rimanda alle **Schede B**.

2.1 *Produzione di Acido Cianidrico*

CENNI STORICI

L'impianto per la sintesi di acido cianidrico è entrato in produzione nel corso del 1958 alla potenzialità di 10.000 t/a.

Il know-how per la progettazione e costruzione dell'impianto era stato acquisito dalla società Dupont de Nemour (USA).

La produzione iniziale di acido cianidrico era totalmente destinata alla produzione di acrilonitrile per sintesi diretta da acetilene.

Nel corso del 1959 veniva acquisito dalla Dupont de Nemour (USA), anche il know-how per la progettazione e costruzione dell'impianto per la produzione di cianuri alcalini di sodio e potassio.

Nel 1964 veniva ampliata la gamma di utilizzo dell'acido cianidrico, acquisendo il know-how dalla società Mitsubishi (J) per la produzione di acetoncianidrina; ciò rendeva necessario l'adeguamento della potenzialità iniziale dell'impianto di acido cianidrico, resa possibile con l'introduzione della tecnologia di produzione mediante aria arricchita.

Ciò ha permesso un sensibile aumento di potenzialità dell'impianto, arrivando a 28000 t/a.

Nel corso del 1970 veniva chiusa la produzione di acrilonitrile e iniziava il progressivo sviluppo delle produzioni di cianuri e acetoncianidrina.

A seguito di successivi ampliamenti degli impianti utilizzatori di acido cianidrico, la potenzialità del reparto AM7 raggiungeva verso gli inizi degli anni '90 le 33.000 t/a mediante la costruzione di un nuovo reattore e l'adeguamento del ciclo assorbimento ammoniacca e depurazione HCN.

Nel 1995, a seguito di ulteriori migliorie e adeguamenti tecnologici, l'impianto veniva ceduto alla società Elf Atochem.

Dal 1995 al 1998 Elf Atochem ha continuato a vendere una piccola quantità di HCN ad Enichem per la produzione di cianuri alcalini. Alla fine del '98 cessava il contratto di fornitura di HCN ad Enichem.

L'attuale impianto di produzione dell'acido cianidrico (reparto AM7) serve unicamente l'impianto di produzione di ACH (reparto AM9), e non ha stoccaggio intermedio, bensì pompe e linea di trasferimento.

Durante l'anno sono programmate al massimo 2-3 interruzioni dell'attività produttiva, per permettere gli interventi del cambio di catalizzatore nel reattore di sintesi HCN, la pulizia e la manutenzione delle varie sezioni degli impianti.

Il processo chimico, meglio noto come processo Andrussov (produzione di HCN via aria-metano-ammoniaca, su reti catalitiche a base di Pt/Rh) è stato acquisito direttamente dalla Società Dupont de Nemour (USA) e successivamente migliorato e perfezionato attraverso una continua e costante ricerca tecnologica.

L'acido cianidrico prodotto viene inviato in continuo, mediante pompa-tubazione e regolazione automatica di portata, direttamente ai reattori del contiguo impianto di produzione acetoncianidrina.

DESCRIZIONE DEL PROCESSO PRODUTTIVO

Il reparto produce acido cianidrico (HCN) per reazione catalitica in fase gas tra ammoniaca, metano, ed aria arricchita fino al 30% di ossigeno.

Le materie prime allo stato gassoso vengono preriscaldate a 120 °C, perfettamente miscelate ed inviate ad un apposito reattore, che opera alla temperatura di 1140 °C.

Il reattore contiene il catalizzatore, costituito da reti di platino-rodio.

Alle condizioni di processo, avvengono le seguenti trasformazioni chimiche:

- ammoniaca e metano reagiscono sulle reti di Pt-Rh per formare HCN e idrogeno;
- un'aliquota di metano reagisce con l'ossigeno per fornire il calore necessario al sistema, con formazione di H₂O, CO, CO₂;
- parte dell'ammoniaca si decompone ad azoto ed idrogeno.

Come risultato di tutte queste reazioni, il gas uscente dal reattore è costituito da HCN, H₂O, NH₃ residua, gas incondensabili (H₂, N₂, CO, CO₂, CH₄ residuo).

Questa miscela, che costituisce il gas convertito, passa ad un recuperatore di calore con produzione di vapore e quindi, ulteriormente raffreddata da una serie di colonne dove si realizzano le seguenti operazioni consecutive:

- eliminazione ammoniaca
- separazione gas incondensabili
- separazione H₂O/HCN e concentrazione HCN

Di seguito si riporta una descrizione di dettaglio delle varie sezioni di impianto.

Preparazione miscela alla sintesi

In questa sezione si effettuano le operazioni di preriscaldamento, filtrazione e dosaggio dei componenti della miscela di reazione costituita:

- ARIA: è aspirata direttamente dall'atmosfera, è compressa fino a P = 1,7 barg, preriscaldata fino a T = 165 °C e filtrata per l'invio alla reazione
- OSSIGENO: é prelevato dal gasometro SAPIO Produzione Idrogeno Ossigeno

alla $P = 103 \text{ kPa}$, compresso a 2 barg, preriscaldato a $110 \text{ }^\circ\text{C}$, filtrato e miscelato all'aria di reazione

- METANO: è approvvigionato dalla rete di sito a temperatura ambiente e a $P = 6 \text{ barg}$. Si riduce alla pressione di 2,5 barg, viene riscaldato a $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, filtrato e inviato alla reazione.
- AMMONIACA: è prelevata liquida dalla rete di sito a $P = 14 \text{ barg}$ e temperatura ambiente, si trasforma in ammoniaca gassosa in un evaporatore riscaldato mediante circolazione di una soluzione di glicole etilenico al 30%, ed è inviata, previa filtrazione, alla miscelazione gas di sintesi a $P = 1,8 \text{ barg}$ e $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$.

La miscela gassosa, ottenuta convogliando in un unico collettore i flussi gassosi sopra descritti, viene prima filtrata e quindi inviata al reattore per la sintesi di HCN.

Reazione catalitica

La miscela gassosa, dopo aver attraversato i filtri FD2 e FD02, entra nella parte superiore del reattore di sintesi DC2.

Nel breve tempo di contatto con le reti catalitiche di platino-rodio, avviene la reazione alla temperatura di $1140 \text{ }^\circ\text{C}$ e alla pressione di 1,4 barg ca.

Come risultato della reazione, il gas in uscita dal reattore è costituito da:

- acido cianidrico
- acqua
- ossido di carbonio
- anidride carbonica
- idrogeno
- azoto
- residui di materie prime non reagite

Questa miscela, che costituisce il gas di processo, viene fatta passare attraverso un recuperatore di calore a fascio tubero, che utilizza acqua demineralizzata come fluido refrigerante per la produzione di vapore a 12 barg. I gas caldi di processo all'uscita del reattore ($T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$), vengono ulteriormente raffreddati passando attraverso due scambiatori a fascio tubiero e portati alla temperatura di $75 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbattimento dell'ammoniaca dal gas di processo

I gas di reazione entrano dal fondo della colonna DA1, dove viene effettuato l'abbattimento dell'ammoniaca non reagita mediante lavaggio con una soluzione acida di solfato ammonico, mantenuta costantemente tale introducendo acido solforico al 98%.

I gas, completamente privi di ammoniaca, escono dalla testa della colonna DA1 ed entrano al fondo della colonna DA3, per un ulteriore raffreddamento.

Il liquido di fondo viene fatto riciclare nella colonna DA1, previo raffreddamento negli scambiatori EA7, ad una portata prefissata. L'eccedenza viene inviata alla colonna DA2, dove si esegue lo stripping in corrente di vapore, dell'acido cianidrico residuo nel solfato ammonico, che, così depurato, viene trasferito, previo stoccaggio in appositi serbatoi, all'impianto di cristallizzazione, denominato AM8/2, per la produzione di fertilizzante.

Separazione del gas povero dal fluido di processo

Il gas uscente dalla colonna DA1, depurato dall'ammoniaca, viene inviato alla colonna di raffreddamento DA3; il fluido raffreddante è costituito dalla stessa soluzione prelevata dal fondo colonna e riciclata attraverso una serie di scambiatori EA8 B-C-D.

I gas uscenti dalla testa della colonna DA3, formati da gas povero e vapori di HCN, entrano al fondo della colonna DA4, dove l'HCN viene abbattuto ed assorbito in soluzione acquosa acida diluita.

L'acqua impiegata nell'assorbimento è preraffreddata nello scambiatore EA04 e proviene dalla rete acqua industriale di fabbrica o, in via eccezionale, dal circuito della torre di raffreddamento.

La soluzione di HCN in uscita dal fondo della colonna DA4, dopo preriscaldamento nella batteria di scambiatori EA9 A-B-C-D-E viene inviata in testa alla colonna DA5.

I gas in condensabili, separati in testa alla colonna DA4, che costituiscono il "gas povero", vengono inviati alla rete combustibili di sito, mentre una piccola aliquota (ca. 200-500 Nm³/h) sfiora alla fiaccola CB2 di reparto. Mediante la rete combustibili di sito, il gas povero è alimentato, con altri combustibili di altri reparti, alla Centrale termica Sud che produce vapore ed energia elettrica.

Separazione H₂O/HCN e concentrazione HCN

La soluzione diluita di HCN, ottenuta nella colonna di assorbimento DA4, passa alla colonna di stripping DA5, ove per riscaldamento con vapore diretto HCN passa in testa colonna, mentre l'acqua esce dal fondo con un residuo di 30-50 ppm di HCN.

Quest'acqua di scarico, raffreddata con recupero di calore nella batteria di scambiatori EA9 A-B-C-D-E, viene inviata alle vasche di trattamento a soda-ipoclorito, e quindi trasferita, mediante pompa e linea al depuratore centralizzato di sito.

I vapori di HCN invece, escono dalla testa della colonna DA5, vengono condensati nello scambiatore EA10 e quindi inviati alla colonna di arricchimento DA6, nella quale distilla HCN con vapore diretto.

Dal fondo colonna DA6 viene dosata in continuo una piccola quantità di SO₂, per la stabilizzazione di HCN puro.

Dalla testa della colonna DA6 esce HCN al 99,5% che viene condensato e sotto-raffreddato alla temperatura di 5 °C mediante miscela frigorifera.

Parte di HCN viene reflussato in colonna, il resto, a mezzo pompa e linea, è inviato esclusivamente al reparto AM9 per produrre acetocianidrina.

L'impianto AM7 non è dotato serbatoi di stoccaggio di HCN puro stabilizzato; in caso di fermata impianto o per emergenza, si dispone del serbatoio FA7-D da 20 m³, che serve a stoccare HCN diluito prodotto nelle fasi di arresto/avviamento e nei transitori.

La soluzione diluita di HCN del serbatoio FA7-D, è recuperata in fase di riavviamento.

SCHEMA A BLOCCHI DEL CICLO PRODUTTIVO DELL'IMPIANTO AM 7

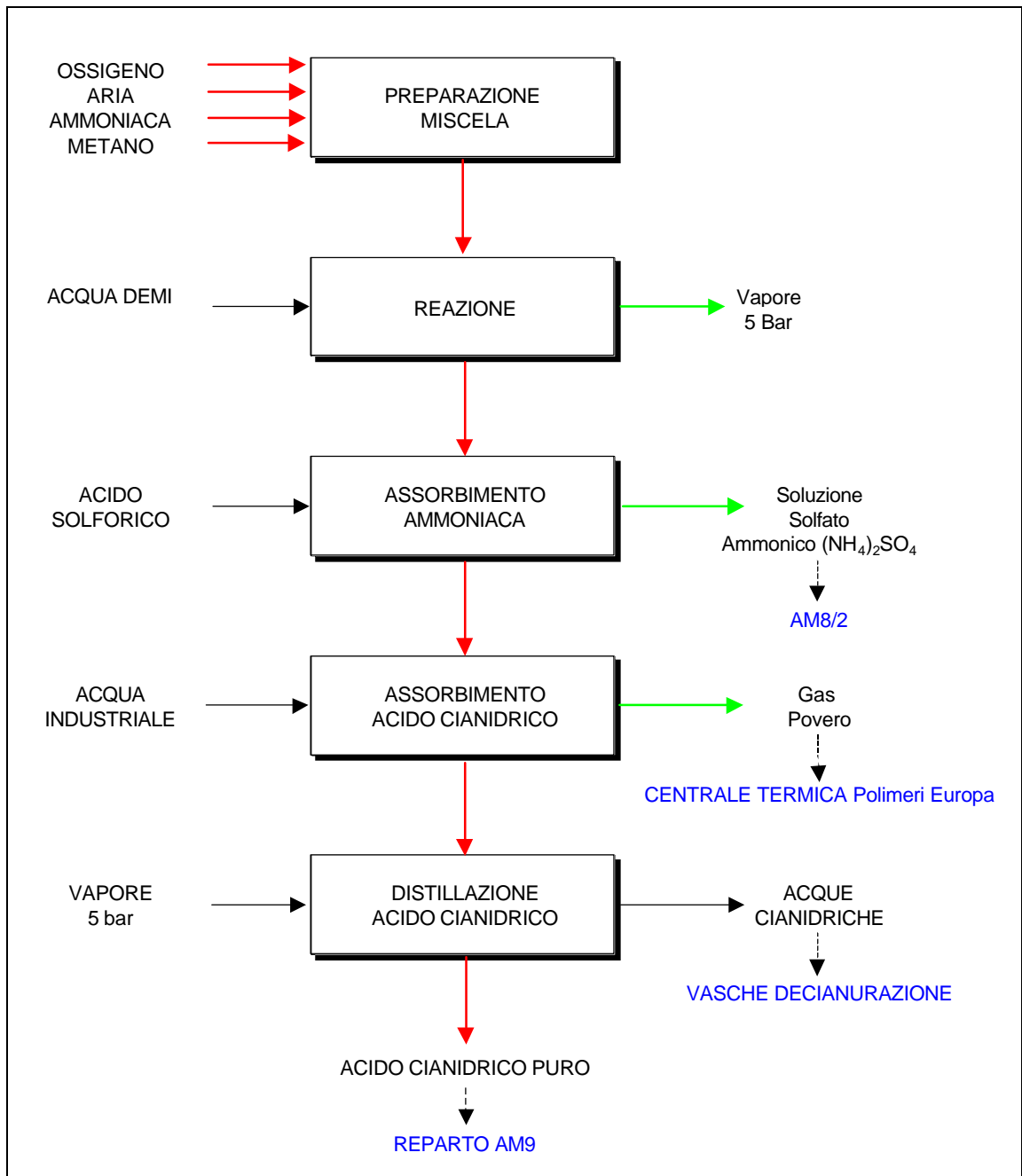


FIGURA 1

2.2 *Produzione di Solfato Ammonico*

La soluzione di solfato ammonico, in uscita dal fondo della colonna DA2 dell'impianto AM7, passa all'impianto di cristallizzazione del reparto AM8/2 per la produzione di fertilizzante.

Il processo di produzione avviene attraverso le seguenti fasi:

- Stoccaggio della soluzione di solfato ammonico, proveniente dai serbatoi FA110-FA111-FA112, nel serbatoio D8006 dalla capacità utile di 2000 m³.
- Neutralizzazione con ammoniaca gassosa per garantire la granulometria ed il corretto processo di cristallizzazione, la soluzione di solfato ammonico deve avere un pH 3,3÷3,5; poiché la soluzione solfato ammonico in uscita DA2 ha un pH pari a 1,5÷2, si utilizza un'iniezione di NH₃ gas per portare il pH al valore ottimale.
- Cristallizzazione: la cristallizzazione della soluzione solfato ammonico avviene nel serbatoio D8001, munito di una circolazione interna mediante pompa G8001. Il riscaldamento della soluzione, al fine di garantire l'evaporazione dell'acqua con la successiva cristallizzazione del solfato, è realizzata mediante la pompa G8002 e lo scambiatore a fascio tubiero E8002. Il tutto è progettato per controllare la popolazione cristallina e la granulometria.
- Centrifugazione: i cristalli prodotti vengono estratti dal D8001 attraverso le pompe G8003 A/B ed inviati alle centrifughe tipo pusher P8001 A/B, che separano i cristalli dalla soluzione satura di solfato ammonico; al fine di ottenere una concentrazione di solidi ottimale alle centrifughe, a monte delle stesse è previsto un addensatore D8002 A/B.
- Essiccamento: i cristalli in uscita dalle centrifughe vengono inviati con un alimentatore vibrante T8001 ed alimentati con la coclea T8006 ad un essiccatore di tipo rotativo P8002, funzionante in equicorrente; l'aria necessaria per l'essiccamento viene prelevata dall'atmosfera mediante il ventilatore G8003 e riscaldata nello scambiatore E8003
- Immagazzinamento: il solido cristallino in uscita dall'essiccatore viene inviato al magazzino attraverso un sistema di coclee, che permette di formare due mucchi uniformi di circa 250 m³.

SCHEMA A BLOCCHI DEL CICLO PRODUTTIVO DELL'IMPIANTO AM 8/2

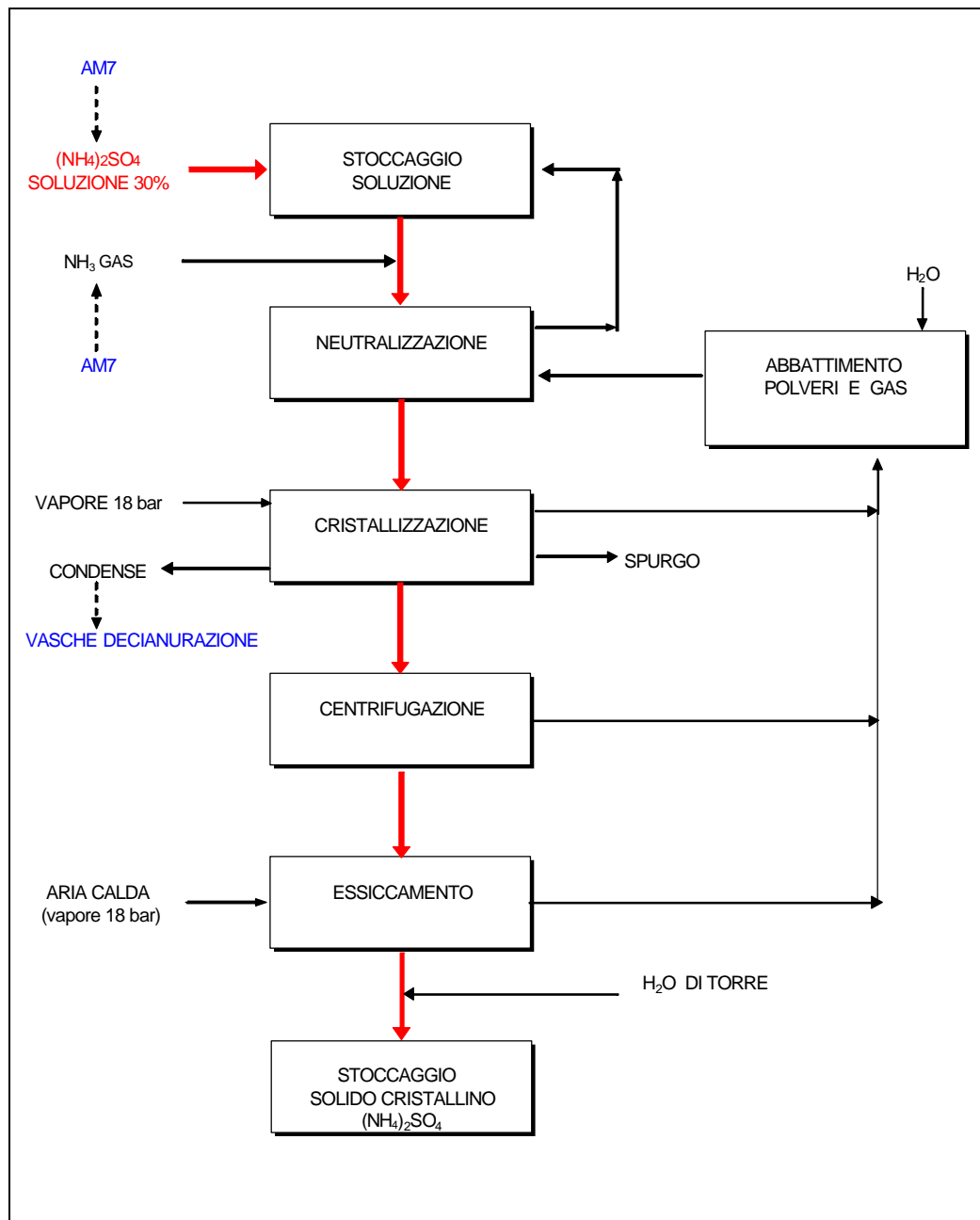


FIGURA 2

2.3 *Produzione di Acetoncianidrina*

CENNI STORICI

L'impianto è entrato in attività nel 1964 e faceva parte degli impianti della filiera lastre metacriliche di Porto Marghera.

La dimensione del reparto negli anni successivi fu ampliata, fino all'assetto attuale, per adeguarne la produttività alle sempre maggiori richieste del mercato.

La produzione iniziale era di 12.000 t/anno di acetoncianidrina, destinata agli impianti per la produzione di polimetilmetacrilato (PMMA) in lastre colate e perle.

Negli anni '70, a seguito della fusione delle Società Montecatini ed Edison, fu deciso di mantenere la produzione di acetoncianidrina a Porto Marghera e quella di PMMA a Rho .

Attualmente l'impianto AM9 può produrre circa 105400 t t/anno di acetoncianidrina, che viene completamente spedita via ferrocisterne allo stabilimento Arkema di Rho.

Le materie prime utilizzate sono:

- Acido cianidrico: prelevato direttamente via linea dal reparto AM7
- Acetone: prelevato dal serbatoio di stoccaggio di reparto D01

Mentre i catalizzatori e chemicals nel processo di produzione sono:

- Dietilamina con funzione di catalizzatore
- Acido solforico 96-98%
- Additivo antischiuma nella sezione di recupero materie prime (HCN – AT)

DESCRIZIONE DEL PROCESSO PRODUTTIVO

Il processo di produzione dell'acetoncianidrina (ACH) avviene per sintesi da acido cianidrico (HCN) ed acetone (AT). Il processo produttivo è costituito dalle seguenti sezioni:

- Reazione
- Circuito di raffreddamento a glicole etilenico
- Acidificazione

- Evaporazione
- Distillazione sottovuoto
- Recupero materie prime
- Lavaggio sfiati

Alle fasi prettamente di processo si uniscono quelle di supporto, quali lo stoccaggio e le spedizioni di ACH e la sezione trattamento effluenti.

Reazione

Nel reattore R0 entrano in fase liquida:

- Acido cianidrico (HCN): prelevato dal serbatoio FA6 dell'impianto AM7 alla pressione di 3,5 bar.
- Acetone (AT): ricevuto in continuo dal PSS di Polimeri Europa e prelevato dal serbatoio di stoccaggio D01.

Condizione necessaria perché avvenga la reazione tra HCN ed Acetone è che la soluzione sia mantenuta in ambiente alcalino. Allo scopo viene utilizzata la dietilammina (DEA).

Per una conversione dei reagenti nell'ordine del 90%, il tempo di permanenza della soluzione nel reattore R0 deve essere di almeno mezz'ora. Questa condizione si ottiene mantenendo il livello della soluzione nel reattore al 65% attraverso due rivelatori: LT-9008B radar per il livello di riferimento e LT-9008A magnetico con allarmi di altissimo e bassissimo livello.

Il reattore R0 è mantenuto costantemente in riciclo con portate dell'ordine dei 250 m³. Per lo smaltimento del calore prodotto dalla reazione tra acido cianidrico e acetone, sulla linea di riciclo è inserito lo scambiatore a glicole E900.

Al reattore arrivano anche le condense della sezione di recupero materie prime, essenzialmente HCN ed acetone.

Il reattore è dotato di sfiato collegato con il D22 (serbatoio raccolta sfiati reattori) e di disco di rottura (pressione di rottura 0,5 bar) di protezione collegato alla fiaccola sulla linea in testa alla colonna C10.

Dal fondo del reattore R0 viene prelevata la soluzione con ACH al 93% per essere inviata ai reattori a cascata R1-R2/A e R1/A-R2 dove continua la reazione tra l'Acido

cianidrico e l'Acetone non ancora reagiti.

Ognuno dei 4 reattori ha una capacità utile di 3 m³ ed è dotato di agitatore ad elica, camicia e serpentini di raffreddamento a glicole etilenico, e scarico per troppo pieno del prodotto di reazione.

Per effetto della reazione di sintesi si ottiene una miscela liquida omogenea ed alcalina costituita essenzialmente da acetoncianidrina e HCN-AT residui.

Nel reattore R1/A vengono fatti riciclare HCN e AT che provengono dalla sezione recupero materie prime.

L'ACH grezza trabocca nella coppia dei reattori secondari sottostanti R1/A-R2, dove la reazione di sintesi procede fino all'equilibrio.

Dai reattori secondari, l'ACH grezza viene convogliata nel reattore di acidificazione R3, nel quale, mediante l'aggiunta controllata di H₂SO₄ si neutralizza la DEA presente e si stabilizza l'ACH grezza.

Circuito di raffreddamento

La soluzione d'acqua e glicole al 30% (270 m³/h), proveniente dall'impianto AM9 alla temperatura di circa 0°C, circola nel fascio tubero dello scambiatore E-500. La soluzione cede calore ad un bagno di R-134A (lato mantello dell'E-500), il quale vaporizzerà. La soluzione di acqua e glicole, all'uscita del E-500, viene mantenuta ad una temperatura di -10°C.

I vapori di R-134a sono aspirati da un compressore centrifugo a tre stadi che comprime il gas fino alla pressione di circa 9 bar nel condensatore, nel cui fascio tubiero interno circola acqua industriale. La massima temperatura di entrata dell'acqua industriale deve essere di 30°C. Il gas cede il suo calore latente di condensazione e tornerà allo stato liquido alla temperatura di circa 40°C. Il condensato, per via della differenza di pressione, circola nel fascio tubiero di due scambiatori (economizzatori). Parte del Freon liquido viene spillato e inviato al mantello dei 2 scambiatori stessi attraverso una valvola di laminazione. La quantità di Freon al mantello degli economizzatori è tale da mantenere il livello del refrigerante sul mantello intorno al 50%. Gli economizzatori permettono di ottenere un ulteriore effetto frigorifero e l'aumento del rendimento del compressore derivante dal raffreddamento del freon che circola nei tubi. Il gas espanso negli economizzatori sarà aspirato rispettivamente dalle giranti di secondo e terzo stadio. Il liquido sottoraffreddato uscente dall'ultimo economizzatore arriverà al E-500 dove ripartirà il ciclo.

Acidificazione

L'acetoncianidrina esce dai reattori secondari R2-R2/A basica e instabile per cui deve confluire nel reattore di acidificazione R3, dove viene bloccata la reazione di sintesi e, con l'aggiunta di acido solforico, viene stabilizzato il prodotto.

La reazione di neutralizzazione della dietilammina con acido solforico produce una modesta quantità di $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)\text{NH}_2^+$.

Evaporazione

Al fine di eliminare parzialmente i residui di acido cianidrico e acetone l'acetoncianidrina passa agli evaporatori a strato sottile E2-E2/A posti in parallelo.

L'operazione viene condotta a pressione atmosferica ed alla temperatura controllata di 140 °C. I vapori di HCN e AT vengono successivamente condensati e sottoraffreddati negli scambiatori ad acqua industriale E1-E110, per essere riciclati alla sezione reazione (R1/A).

Distillazione sottovuoto

L'acetoncianidrina subisce un'ulteriore depurazione nella colonna di distillazione C1, che opera alla pressione di 5 kPa ed è mantenuta sottovuoto mediante un gruppo di eiettori per vuoto P9-A-B - C alimentati con vapore a 18 barg.

In queste condizioni operative, in testa alla colonna si liberano HCN, AT e H₂O residui, accompagnati da una piccola quantità di ACH.

Dal fondo della colonna sottovuoto esce ACH purificata che viene raffreddata alla temperatura di 25-30°C dagli scambiatori ad acqua industriale E31-E6 ed inviata in continuo allo stoccaggio, in attesa della sua spedizione allo stabilimento Arkema di Rho. Le impurezze dalla testa della colonna sottovuoto vengono condensate negli scambiatori E9-A-B-C, raffreddate e inviate alla sezione recupero materie prime.

Recupero materie prime

Le acque cianidriche provenienti dalla sezione distillazione sottovuoto sono inviate alla colonna C8 di decomposizione e recupero HCN – AT.

Mediante un'aggiunta controllata di soda caustica (NaOH), l'ACH presente nelle acque di lavaggio si decompone nuovamente in HCN e AT che vengono distillati in corrente di vapore e riciclati in reazione in R0. Le acque cianidriche esauste sono inviate al pretrattamento con soda caustica, ipoclorito di sodio e acqua ossigenata nelle vasche V2, V3, V4.

Lavaggio sfiati

L'impianto AM9 è mantenuto alla pressione di 101,5 kPa mediante flussi controllati di azoto introdotto principalmente nella sezione di reazione.

L'azoto, oltre a garantire la pressurizzazione delle apparecchiature, elimina i possibili ristagni di HCN che potrebbero provocare polimerizzazioni localizzate. Tutti gli sfiati confluiscono alla colonna C10 dove sono abbattuti con acqua e inviati alla sezione di recupero materie prime.

Stoccaggio e spedizione ACH

La produzione di ACH pura viene trasferita in continuo mediante pompa e tubazione allo stoccaggio finale.

Questo è costituito dall'insieme di 6 serbatoi verticali aventi una capacità totale di 900 m³ dei quali 700 m³ utilizzabili e 200 m³ disponibili per eventuali trasferimenti in emergenza.

Ciascun serbatoio è posto in un bacino di contenimento avente un volume tale da contenere il contenuto del serbatoio ospitato, ed è collegato a mezzo di tubazione e valvola di intercettazione alla rete fognaria acida separata dal contesto della rete fognaria di stabilimento.

L'ACH è stoccata in atmosfera inerte di azoto, che viene inviato attraverso una guardia idraulica alla colonna di lavaggio con acqua prima di essere inviato all'aria.

La spedizione di ACH viene effettuata con ferrocisterne (FC). Il caricamento di FC avviene mediante contatore a predeterminazione di flusso e la fase gas del contenitore sotto carico è raccolta e inviata alla colonna di lavaggio con acqua.

SCHEMA A BLOCCHI DEL CICLO PRODUTTIVO DELL'IMPIANTO AM 9

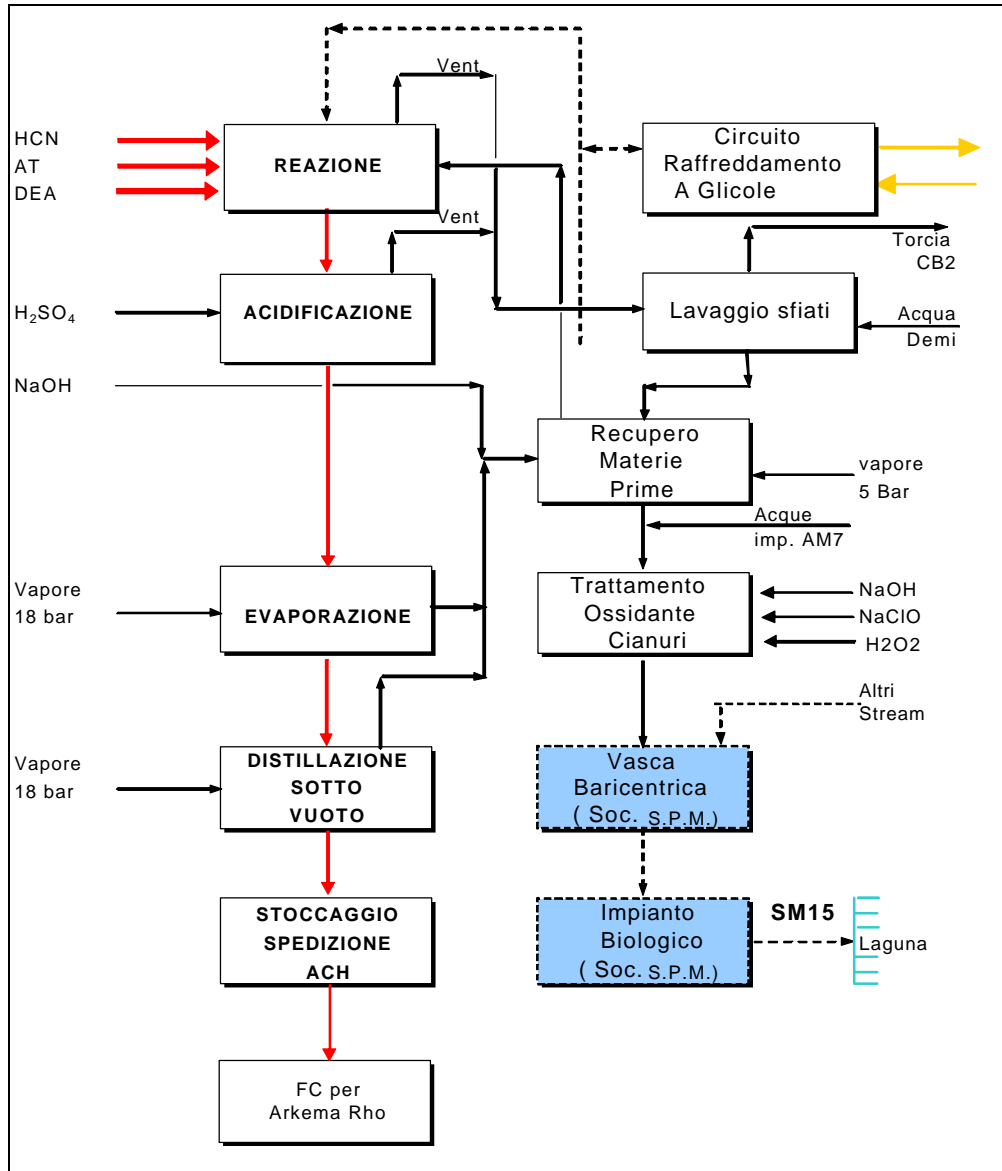


FIGURA 3

2.4 Impianto di trattamento acque cianidriche

L'impianto di decianurazione acque dello stabilimento Arkema di Porto Marghera riceve i reflui contenenti principalmente tracce di acido cianidrico e ammoniaca provenienti dagli impianti AM7-AM9, che occorre eliminare prima dell'invio all'impianto SG31 di trattamento chimico-fisico-biologico del Consorzio SPM.

Tenori anche molto bassi di acido cianidrico (1-2 mg/l o ppm) nelle acque possono danneggiare la flora batterica dell'impianto SG31.

L'impianto di decianurazione è costituito da tre vasche interrato V2, V3, V4, aventi ciascuna la capacità utile di 270 m³, situate nell'area a sud dell'impianto AM9.

Le vasche sono costruite in cemento armato, rivestite internamente con resina epossidica per offrire una buona resistenza sia in ambiente acido che basico, e dotate esternamente di un'intercapedine per la raccolta di eventuali perdite. Nella parte superiore, le vasche sono ricoperte con traversine di cemento.

Le acque cianidriche possono provenire da due distinti collettori fognari aventi DN250 costruiti in acciaio AISI 316, dotati di pozzetti metallici con coperchio flangiato contenuti in una cameretta esterna in cemento.

Di norma le acque provengono da un unico collettore fognario, confluiscono direttamente nel pozzetto P36 e da qui arrivano in una delle tre vasche attraverso il collettore di ingresso, dotato di pozzetti di ispezione P2, P3, P4, operando sulle rispettive valvole pneumatiche HV2, HV3 e HV4.

Qualora siano utilizzati entrambi i collettori fognari, le acque di scarico provenienti dal fondo colonna DA5 (strippaggio HCN) confluiscono nel pozzetto P36/A e successivamente nel P36, mentre quelle provenienti dagli impianti AM7 e AM9 confluiscono direttamente nel P36.

Al P36/A confluiscono sempre le acque provenienti dal pozzetto P40 dell'impianto AM8/2. Dal pozzetto P36/A esiste la possibilità di deviare le acque, in manuale sul posto, in una delle tre vasche, attraverso la linea posta nella parte inferiore di ciascuna di esse. Tale collettore può anche essere utilizzato per effettuare travasi d'acqua da una vasca all'altra, quando i livelli delle due vasche sono compresi tra il 50 ed il 90% della loro capienza.

All'estremità opposta dell'ingresso acque, ogni vasca è dotata di sfioro di emergenza che mette in comunicazione tutte e tre le vasche; le quote degli sfioro sono tali che le

acque possono tracimare da una vasca all'altra, riempiendole del tutto (capacità stimata 600 m³). Ciascuna vasca è dotata di una pompa di riciclo e della strumentazione necessaria per consentire il trattamento delle acque provenienti dagli impianti AM7, AM8/2 e AM9 in condizioni di regime.

Sono inoltre stati recentemente installati due serbatoi di emergenza (D401A/B) utilizzabili come capacità tampone in caso di anomalie.

La conduzione ed il controllo dell'impianto di trattamento sono eseguiti dalla sala controllo dell'impianto AM9 attraverso l'acquisizione dei dati forniti dagli analizzatori sulle acque in ingresso ed in uscita. L'impianto di decianurazione è provvisto di due analizzatori in continuo, per la determinazione della quantità di HCN e NH₃ presenti nelle acque di scarico. Le concentrazioni di HCN e NH₃ vanno controllate perché l'ammoniaca può interferire con la distruzione del CN⁻.

Grazie all'assetto impiantistico delle vasche, sono possibili diverse modalità operative che premettono di avere in ogni caso almeno una delle tre vasche vuote, per eventuali operazioni di trattamento in caso di emergenza

Le acque reflue in uscita dalle vasche sono stoccate nel serbatoio D401/B dotato di bacino di contenimento, con pompa autoavviante per il recupero delle acque piovane e di eventuali spanti, e di una pompa di riciclo adibita anche all'invio del contenuto alla vasca di trattamento.

La distruzione dell'acido cianidrico avviene per via chimica, come indicato dalle migliori tecnologie disponibili, mediante trattamento ossidante con soluzione di ipoclorito di sodio in ambiente di reazione mantenuto basico per mezzo di soda caustica

Le materie prime principali per il trattamento delle acque cianidriche sono:

- Soluzione di ipoclorito di sodio al 18% in peso come Cl₂ attivo (NaClO).
- Soluzione di soda caustica al 20% in peso (NaOH).
- Soluzione di acqua ossigenata al 35% in peso (H₂O₂).

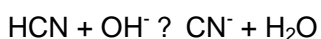
Nelle vasche sono presenti come materie secondarie:

- una miscela di agenti antincrostanti per impedire la cristallizzazione del carbonato di calcio nei circuiti,
- acido fosforico al 5% per il decapaggio degli analizzatori on-line.

Il processo di decianurazione è composto dalle seguenti fasi:

1. correzione del pH

Le acque che confluiscono alle vasche di decianurazione sono acide, perciò è necessaria la correzione del pH con dosaggio di soda caustica fino a raggiungere pH 10,5÷11 . A tali valori si ritiene che tutto l'acido cianidrico, molto volatile, sia trasformato in ione cianuro, che rimane disciolto nell'acqua:

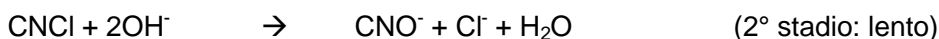


2. ossidazione dei cianuri

Lo ione cianuro, entrando in contatto con l'ipoclorito, subisce la reazione di ossidazione che si esplica in due stadi: il primo stadio di reazione si completa molto rapidamente, portando alla formazione di cloruro di cianogeno CNCl:



Nel secondo stadio di reazione, più lento, il cloruro di cianogeno si trasforma in cianato CNO^- composto molto meno tossico del cianuro e compatibile col successivo trattamento biologico:



3. eliminazione del cloro

La concentrazione di cloro alla linea baricentrica non deve essere superiore a 40 ppm (parti per milione), pertanto si dosa acqua ossigenata sulla linea di invio dei reflui all'impianto biologico. Il cloro in eccesso nel flusso in uscita dalle vasche viene eliminato mediante aggiunta di acqua ossigenata H_2O_2 al 35%:



I reflui così trattati sono inviati al collettore, comune per le tre vasche, di invio al trattamento chimico-fisico-biologico SG31.

Il cloro in eccesso viene captato ed emesso in atmosfera mediante il punto di emissione n.9.

Tutte le fasi sono monitorate da un'adeguata rete di analizzatori.

La potenzialità di trattamento in continuo dell'impianto a regime è di 10 Kg/h di acido cianidrico, che, espresso in concentrazione della portata di 100 m³/h, corrisponde a 100 mg/l di HCN.

Per concentrazioni di HCN in arrivo alle vasche di trattamento superiori a 100 mg/l, si dovrà disporre l'impianto per il trattamento in discontinuo.

3 SICUREZZA DELL'IMPIANTO

Lo stabilimento Arkema di Porto Marghera, oggetto della presenta Domanda di Autorizzazione Ambientale, ricade nell'ambito dell'applicazione del D.Lgs. 334/99 e s.m.i. che costituisce il recepimento della direttiva comunitaria in materia di rischi di incidenti rilevanti e sostituisce il precedente DPR 175/88; in particolare esso è soggetto alla presentazione della Notifica ed alla redazione del Rapporto di Sicurezza.

Le principali misure di prevenzione e protezione in relazione allo stabilimento in oggetto sono relative a:

- Controllo di processo, sistemi di blocco dell'impianto, scarichi funzionali, sistemi di rilevamento, contenimento e sezionamento a distanza
- Precauzioni adottate per prevenire fenomeni di corrosione e criteri di protezione dei contenitori di sostanze pericolose nei confronti della corrosione
- Manutenzione
- Gestione dei flussi in entrata ed in uscita dall'impianto
- Precauzioni adottate per prevenire la formazione di miscele esplosive nei luoghi chiusi
- Pavimentazione ed adeguato sistema fognario
- Protezione dalle scariche atmosferiche e cariche elettrostatiche
- Norme di progetto di recipienti, serbatoi e tubazioni
- Piani di ispezione per gli elementi critici
- Ventilazione di aree interne ai fabbricati
- Piani e procedure per anomalie di impianto
- Procedure per avviamento e fermata impianto
- Attrezzature antincendio di impianto

Per una descrizione delle misure di prevenzione e protezione degli incidenti dello stabilimento, si rimanda alla relazione tecnica "Analisi di rischio" di cui all'**Allegato D.11.**