

# ICARO



**Stabilimento di Porto Marghera (VE)**

## **Relazione tecnica dei processi produttivi**

Febbraio 2011

---

**INDICE**

<b>1</b>	<b>LO STABILIMENTO ARKEMA .....</b>	<b>3</b>
1.1	Ubicazione dello stabilimento .....	3
1.2	Cenni storici .....	6
<b>2</b>	<b>IL CICLO PRODUTTIVO .....</b>	<b>7</b>
2.1	Produzione di Acido Cianidrico .....	8
2.2	Produzione acetoncianidrina – Impianto AM9 .....	13
2.3	Produzione solfato ammonico – Impianto AM8/2 .....	23
2.4	Sistemi di abbattimento emissioni gassose.....	26
<b>3</b>	<b>SICUREZZA DELL’IMPIANTO .....</b>	<b>29</b>

## 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 m<sup>2</sup> 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:

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

### PREPARAZIONE MISCELA ALLA SINTESI

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

- ARIA
- OSSIGENO
- METANO
- AMMONIACA

ARIA: è aspirata direttamente dall'atmosfera, è compressa fino a  $P = 1,6$  barg, preriscaldata fino a  $T = 165$  °C, filtrata e inviata alla reazione.

Consumo annuo alla capacità produttiva: 110.000.000 Nmc.

METANO ( $CH_4$ ): è prelevato dalla rete di stabilimento a temperatura ambiente e a  $P = 5$  barg. Ridotto alla pressione di 2,5 barg, viene riscaldato a  $T = 50$  °C, filtrato e inviato alla reazione.

Consumo annuo alla capacità produttiva: 50.156.000 Nmc.

OSSIGENO ( $O_2$ ): è ritirato da SAPIO a  $P = 2,2$  barg, ridotto a  $P = 1,6$  barg, preriscaldato a  $T = 110$  °C, filtrato e miscelato all'aria di reazione.

Consumo annuo alla capacità produttiva: 13.500.000 Nmc.

AMMONIACA ( $NH_3$ ): è prelevata liquida a temperatura ambiente dai serbatoi di stoccaggio e giunge all'evaporatore EA02, dove passa allo stato gassoso mediante circolazione di una soluzione di glicole etilenico al 30%. E' filtrata e poi inviata alla miscelazione gas di sintesi a  $P = 1,8$  barg e  $T = 40$  °C.

Consumo annuo alla capacità produttiva: 33.000 Ton.

La miscela gassosa, ottenuta convogliando in un unico collettore i flussi gassosi sopra descritti, è prima filtrata e poi inviata al reattore per la sintesi dell'acido cianidrico ( $HCN$ ).

In questa fase vengono aggiunti anche additivi quali dimetil di solfuro (DMDS) e acido solfidrico, come attivatori e promotori della fase catalitica.

#### REAZIONE CATALITICA

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

La reazione di sintesi avviene, nel breve tempo di contatto della miscela di alimentazione con il catalizzatore (reti di platino-rodio), alla temperatura di 1140 °C e alla pressione di circa 1,4 barg.

La miscela gassosa che esce dal reattore è costituita da:

- acido cianidrico                      HCN
- acqua                                      H<sub>2</sub>O
- ossido di carbonio                    CO
- anidride carbonica                   CO<sub>2</sub>
- idrogeno                                 H<sub>2</sub>
- azoto                                        N<sub>2</sub>
- residui di materie prime non reagite

Questa miscela, che costituisce il gas di processo, viene fatta passare attraverso un recuperatore di calore a fascio tubiero, che utilizza acqua demineralizzata come fluido refrigerante, per la produzione di vapore.

All'uscita del reattore i gas caldi (T=220 °C) sono ulteriormente raffreddati, passando attraverso lo scambiatore a fascio tubiero EA6, e portati alla temperatura di 75 °C.

#### ABBATTIMENTO DELL'AMMONIACA DAL GAS DI PROCESSO

I gas di reazione, in uscita dallo scambiatore EA6, entrano nel fondo della colonna DA1, dove si effettua l'abbattimento dell'ammoniaca mediante lavaggio con una soluzione acida di solfato ammonico, mantenuta costantemente tale mediante introduzione di acido solforico al 98%.

I gas, completamente privi d'ammoniaca, escono dalla testa della colonna DA1 ed

entrano al fondo della colonna DA3, per un ulteriore raffreddamento.

Il liquido di fondo della colonna DA1, previo raffreddamento negli scambiatori EA7, viene fatto riciclare in colonna ad una portata prefissata; l'eccedenza viene inviata alla colonna DA2. Nella colonna DA2 si esegue lo stripping, in corrente di vapore, dell'acido cianidrico residuo nella soluzione di solfato ammonico.

La soluzione, così depurata, è trasferita, tramite tubazione, prima ai serbatoi di stoccaggio FA110-FA111-FA112 e poi all'impianto AM8/2, per la produzione di solfato ammonico cristallino (fertilizzante).

Nel riciclo della colonna DA3 si dosa acido solforico, per mantenere un'acidità libera di ca. 0,8% al fondo della DA3 stessa. La soluzione acida in DA3 viene inviata ai punti critici dell'impianto (EA10, DA6, EA11) per evitare la polimerizzazione dell'acido cianidrico e nella colonna DA4 per mantenerne il pH acido.

Il consumo di acido solforico al 98% è di 18.000 ton/anno alla capacità produttiva; si ottiene una soluzione di solfato ammonico al 30% in quantità pari a 70.000 ton/anno.

## SEPARAZIONE DEL GAS POVERO DAL FLUIDO DI PROCESSO

Il gas in uscita dalla testa della colonna DA1, privo d'ammoniaca, viene inviato alla colonna di raffreddamento DA3; il fluido di raffreddamento è costituito dalla stessa soluzione prelevata dal fondo colonna e riciclata attraverso una serie di scambiatori, EA8 B-C-D.

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

L'acqua impiegata nell'assorbimento dell'acido cianidrico è pre-raffreddata nello scambiatore EA04 e proviene dalla rete acqua industriale di stabilimento o, in via eccezionale, dal circuito della torre di reparto.

Il consumo di acqua alla capacità produttiva è di 1.031.200 mc/anno.

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

Il gas povero, costituito da gas incondensabili, esce dalla testa della colonna DA4 ed è inviato, tramite la rete combustibili di stabilimento, alla Centrale Termica Sud (179.350.000 Nmc per produzione vapore ed energia elettrica), mentre una piccola

aliquota (4.250.000 Nmc/anno) è convogliata alla fiaccola CB2 di reparto come combustibile per gli sfiati.

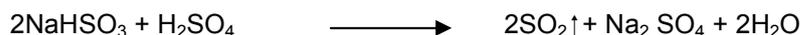
#### SEPARAZIONE H<sub>2</sub>O/HCN E CONCENTRAZIONE HCN

La soluzione diluita di HCN, ottenuta nella colonna di assorbimento DA4, passa alla colonna di stripping DA5, dove l'acido cianidrico, per riscaldamento con vapore diretto, passa in testa alla colonna, mentre l'acqua esce dal fondo con un residuo di 10÷50 ppm di HCN.

L'acqua di scarico, raffreddata nella batteria di scambiatori EA9 A-B-C-D-E con recupero di calore, è ulteriormente raffreddata, passando attraverso lo scambiatore lamellare EA9F, poi inviata alle vasche per essere trattata con soda caustica al 20%, ipoclorito, acqua ossigenata al 35%, ed infine trasferita, mediante pompa e linea dedicata, all'impianto SG31 di trattamento chimico – fisico – biologico di sito (Consorzio SPM).

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 l'acido cianidrico distilla con vapore diretto.

Una soluzione acquosa di bisolfito di sodio al 20 % di SO<sub>2</sub> equivalente è dosata in continuo al fondo della colonna DA6, per la stabilizzazione dell'acido cianidrico puro. L'acidità solforica della soluzione di fondo colonna (0.2 %) è tale da garantire lo sviluppo di anidride solforosa secondo la reazione:



SO<sub>2</sub> inibisce la reazione di polimerizzazione dell'acido cianidrico presente in fase gas nella testa della colonna DA6.

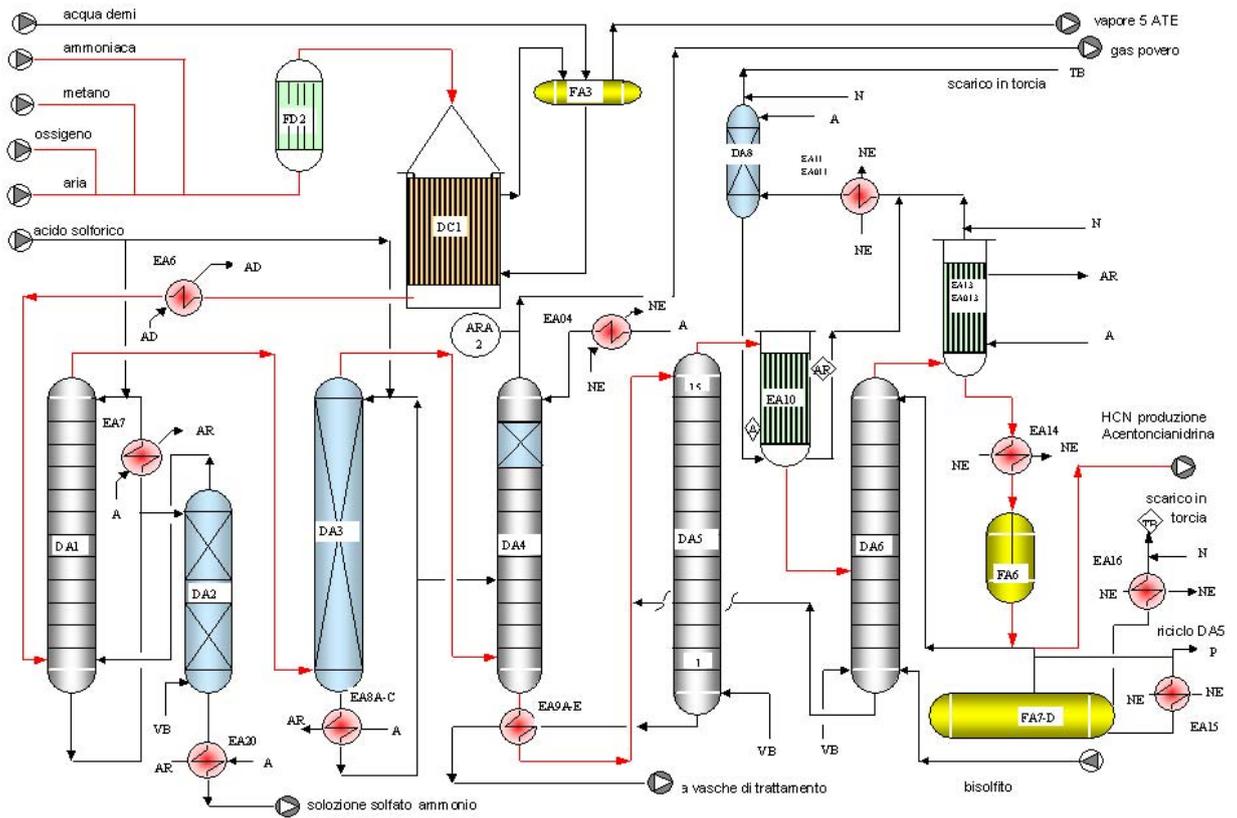
Dalla testa della colonna DA6 esce HCN al 99,5%, che viene condensato e sottoraffreddato alla temperatura di 5 °C mediante miscela frigorifera.

Parte dell'HCN viene reflussato in colonna, tutto il resto, mediante pompa e linea, è inviato esclusivamente al reparto AM9 per produrre acetocianidrina.

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

transitori. Gli sfiati del serbatoio FA7-D scaricano alla fiaccola CB3 (camino 3) previo lavaggio in colonna DA15 con acqua.

La produzione annua di HCN puro è di 33.200 ton alla capacità produttiva.



SCHEMA IMPIANTO AM7

## 2.2 *Produzione acetoncianidrina – Impianto AM9*

L'acetoncianidrina (ACH) è prodotta per sintesi tra acido cianidrico (HCN) ed acetone (AT), attraverso le seguenti sezioni:

1. REAZIONE
2. CIRCUITO DI RAFFREDDAMENTO A glicole etilenico
3. ACIDIFICAZIONE
4. EVAPORAZIONE
5. DISTILLAZIONE SOTTOVUOTO
6. RECUPERO MATERIE PRIME
7. LAVAGGIO SFIATI
8. STOCCAGGIO E SPEDIZIONI ACH
9. VASCHE DI DECIANURAZIONE

### REAZIONE

Nel reattore primario R0 (verticale, atmosferico da 9 m<sup>3</sup>, in acciaio AISI 316L, completamente radiografato) entrano in fase liquida:

acido cianidrico (HCN), prelevato in continuo dall'impianto AM7 alla pressione di 3,5 bar; consumo annuo: 33.200 ton alla capacità produttiva.

acetone (AT), prelevato dal serbatoio di stoccaggio D01. consumo annuo: 72.000 ton alla capacità produttiva

Condizione necessaria perché avvenga la reazione tra HCN ed acetone è che la soluzione sia mantenuta in ambiente alcalino. Allo scopo viene utilizzato come catalizzatore la dietilammina (DEA) in quantità pari a 70 ton/anno.

Per una conversione di HCN e AT in ACH del 90÷92%, 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 di 250 m<sup>3</sup>. Per smaltire il calore prodotto dalla reazione tra acido cianidrico ed acetone, sulla

linea di riciclo è inserito lo scambiatore a glicole E900, in cui la portata del fluido frigorifero è regolata in base alla temperatura rilevata.

Al reattore R0 arrivano anche le condense della sezione di recupero materie prime, essenzialmente HCN ed acetone.

Il reattore è dotato di sfiato - collegato con il serbatoio di raccolta sfiati reattori (D22) - e di disco di rottura (pressione di rottura 0,5 bar) di protezione - collegato alla fiaccola CB2 sulla linea in testa alla colonna C10.

La soluzione contenente ACH al 92% è prelevata dal fondo del reattore R0 ed 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 quattro reattori ha una capacità utile di 3 m<sup>3</sup> ed è dotato di agitatore ad elica, 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 ACH e HCN - AT residui.

In reazione vengono fatti riciclare HCN e AT che provengono dalla sezione recupero materie prime.

Dai reattori secondari R2-R2/A, l'acetoncianidrina grezza è convogliata nel reattore di acidificazione R3, nel quale, mediante l'aggiunta controllata di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, si neutralizza la DEA presente e si stabilizza l'ACH grezza.

## CIRCUITO DI RAFFREDDAMENTO A GLICOLE ETILENICO

Le condizioni di esercizio delle sezioni reazione e recupero materie prime richiedono frigoriferie: l'impianto AM9 è quindi provvisto di un apposito circuito di raffreddamento.

La soluzione acquosa di glicole (270 m<sup>3</sup>/h), proveniente dall'impianto AM9 alla temperatura di circa 0°C, circola nel fascio tubiero dello scambiatore E-500. La soluzione cede calore ad un bagno di R134A (lato mantello E-500), il quale vaporizza. La soluzione acquosa di glicole, all'uscita dell'E-500, è mantenuta ad una temperatura compresa tra -7°C e -10°C.

I vapori di R134A sono aspirati da un compressore centrifugo a tre stadi che comprime il gas fino alla pressione di circa 8 bar nel condensatore, nel cui fascio



## ACIDIFICAZIONE

L'acetoncianidrina grezza, che esce dai reattori secondari R2-R2/A, confluisce nel reattore di acidificazione R3, dove, con l'aggiunta di acido solforico, la reazione viene bloccata ed il prodotto basico viene stabilizzato.

La neutralizzazione della dietilammina con acido solforico produce una modesta quantità di ione dietilammonio  $(CH_3-CH_2)NH_2^+$ .

## EVAPORAZIONE

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

L'operazione è 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 di reazione.

## DISTILLAZIONE SOTTOVUOTO

L'acetoncianidrina parzialmente purificata viene alimentata 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 H<sub>2</sub>O 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. La capacità produttiva annua è di 105.400 ton.

Le impurezze, provenienti dalla testa della colonna sottovuoto, vengono condensate negli scambiatori E9-A-B-C, raffreddate ed inviate alla sezione recupero materie prime.

## RECUPERO MATERIE PRIME

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

Mediante un'aggiunta controllata di soda caustica (NaOH al 20% - 530 ton/anno), 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.

Le acque cianidriche esauste sono convogliate alle vasche V2, V3, V4 per il pretrattamento con soda caustica, ipoclorito di sodio e acqua ossigenata.

## LAVAGGIO SFIATI

L'impianto AM9 è mantenuto alla pressione di 101,5 kPa mediante flussi controllati di azoto introdotto principalmente nella sezione 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, la colonna C10 è collegata alla fiaccola CB2, l'acqua è inviata alla sezione di recupero materie prime.

## STOCCAGGIO E SPEDIZIONI ACH

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

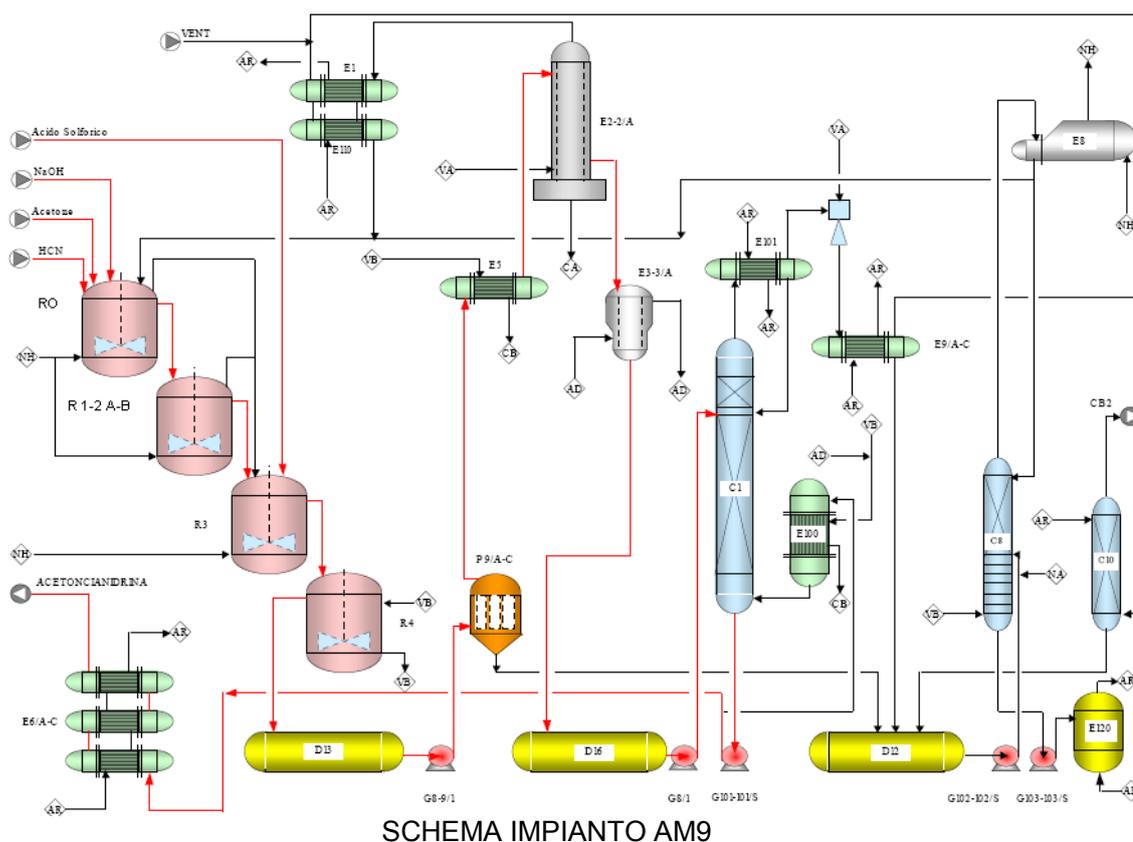
Questo è costituito dall'insieme di sei serbatoi verticali (D621, D622, D623, D624, D625, D626), aventi una capacità totale di 900 m<sup>3</sup>: 700 m<sup>3</sup> utilizzabili e 200 m<sup>3</sup> disponibili per eventuali trasferimenti in emergenza.

Ciascun serbatoio è posto in un bacino di contenimento, avente un volume tale da contenere il contenuto del serbatoio ospitato, ed è collegato mediante 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, prima di essere convogliato in

atmosfera nel camino n. 8, passa attraverso la guardia idraulica D1 e la colonna C2 di lavaggio con acqua.

Per ragioni di sicurezza, la spedizione di ACH viene effettuata solo ed esclusivamente tramite ferrocisterne (FC). Il caricamento delle ferrocisterne 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.



## FIACCOLE

I gas di reazione, i gas di scarico della colonna DA4, i gas di sfiato dell'impianto AM9 e dei serbatoi di stoccaggio acido cianidrico vengono inviati ad un sistema di fiaccole che permette la combustione dei composti organici in essi contenuti.

Le fiaccole sono 3:

La fiaccola CB1, detta di emergenza, dove vengono convogliati i gas di reazione all'avviamento, alla fermata dell'impianto e quando si rende necessario mettere fuori servizio i cicli relativi alle colonne.

La fiaccola CB2, detta di esercizio, dove vengono bruciati in modo continuo ca. 200-500 Nmc di gas povero quale gas di supporto per completare la combustione di ACH contenuta negli sfiati AM9 e saltuariamente il gas povero non ritirato dalla Centrale Termica.

La fiaccola CB3 dove viene bruciato l'HCN proveniente da eventuale rottura dei R.D. del serbatoio di HCN diluito.

Ciascuna fiaccola è dotata sulla sommità di uno scudo termico per facilitare la termodistruzione dei composti organici e di un sistema di piloti per l'accensione della miscela combustibile.

Le fiaccole CB1-2 sono dotate di n° 3 piloti disposti a 120° mentre la fiaccola CB3 è dotata di 2 piloti.

Ogni pilota, alimentato da una miscela CH<sub>4</sub>/aria, è dotato di una speciale testa che permette di mantenere la fiamma anche con una velocità del vento di oltre 200 km/h.

Inoltre sono provvisti di un sistema di accensione ad alta energia che entra automaticamente in funzione nel caso la termocoppia riveli lo spegnimento della fiamma.

Il controllo dei flussi in ingresso può essere effettuato solo per la fiaccola CB2, in quanto la CB1 e la CB3 sono utilizzate solo in caso di anomalie, e consiste nell'analisi gas-cromatografica in continuo del gas povero in uscita DA4 (HCN, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, potere calorifico).

## IMPIANTO DI DECIANURAZIONE ACQUE

L'impianto di decianurazione acque dello stabilimento Arkema di Porto Marghera riceve i reflui provenienti dagli impianti AM7-AM8 e AM9 contenenti principalmente tracce di acido cianidrico e ammoniaca, 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 AM8/2 (cristallizzazione di ammonio solfato) comporta una produzione continua di acque contenenti la specie chimica (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in concentrazioni medie attorno ai 10 ppm, corrispondenti a circa 12÷14 ppm di NH<sub>3</sub>.

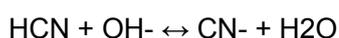
I flussi in ingresso sono:

- Reflui AM7 (Tracce di cianidrico) – circa 75 mc/h
- Reflui AM8 (Tracce di cianidrico ed ammoniaca) – circa 10 mc/h
- Reflui AM9 (Tracce di cianidrico) – circa 3 mc/h
- Tazze impianto (norme antigelo) – portata variabile
- Acque di prima pioggia convogliate in fogna acida tramite pompa di rilancio – portata variabile

L'impianto di decianurazione è provvisto di due analizzatori in continuo, per la determinazione della quantità di HCN e NH<sub>3</sub> presenti nelle acque di scarico. Le concentrazioni di HCN e NH<sub>3</sub> vanno controllate, perché il CN<sup>-</sup> va distrutto, mentre l'ammoniaca può interferire con la distruzione del CN<sup>-</sup>.

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

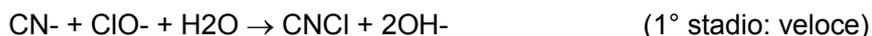
Di norma le acque che confluiscono alle vasche di decianurazione sono acide e quindi siamo in presenza di acido cianidrico (HCN); il dosaggio della soda caustica fino a raggiungere pH 10,5÷11 serve a trasformare l'acido cianidrico in ione cianuro (CN<sup>-</sup>) secondo la seguente reazione:



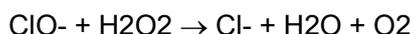
A pH 10,5÷11, si ritiene che tutto l'acido cianidrico, molto volatile, sia trasformato in ione cianuro, che rimane disciolto nell'acqua. Lo ione cianuro, entrando in contatto con l'ipoclorito, subisce la reazione di ossidazione che si esplica in due stadi.

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<sup>-</sup>, composto molto meno tossico del cianuro e compatibile col successivo trattamento biologico. Si riportano le reazioni sopra descritte:



Il cloro in eccesso presente nel flusso in uscita dalle vasche viene eliminato mediante aggiunta di acqua ossigenata ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) al 35%, secondo la reazione:



Le vasche sono collegate al punto di emissione n. 9.

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 m<sup>3</sup>/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.

Le acque cianidriche che provengono dagli impianti contengono una certa quantità di ioni  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Mg}^{++}$  che al pH di lavoro della vasca precipitano sotto forma di carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e idrato di magnesio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) i quali tendono a stratificare e intasare tubazioni e valvole. Per ridurre tale fenomeno, viene dosato in continuo un prodotto in soluzione (DIAN 3000) che ha la funzione di interferire con la cristallizzazione del carbonato di calcio, formando un precipitato a neve che riduce notevolmente le problematiche d'intasamento.

#### DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO DI DECIANURAZIONE

L'impianto di trattamento è costituito da tre vasche interrato, aventi ciascuna la capacità utile di 270 m<sup>3</sup> e dotate all'esterno di un'intercapedine per la raccolta di eventuali perdite.

Le vasche sono costruite in cemento armato, rivestite internamente con resina epossidica che offre una buona resistenza in ambiente sia basico che acido. 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 attraverso il collettore di ingresso - dotato di pozzetti di ispezione P2, P3, P4 - arrivano in una delle tre vasche, operando sulle rispettive valvole pneumatiche di ingresso HV2, HV3 e HV4.

Qualora, invece, si decida di utilizzare entrambi i collettori fognari, le acque di scarico provenienti dal fondo colonna DA5 confluiscono nel pozzetto P36/A e successivamente nel P36, mentre quelle provenienti dagli impianti AM7/9 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 sfiori sono tali che le acque possono tracimare da una vasca all'altra, riempiendole del tutto (capacità stimata 600 m<sup>3</sup>).

Ciascuna vasca è dotata di una pompa di riciclo e della strumentazione necessaria per consentire il trattamento, in condizioni di regime, delle acque provenienti dagli impianti AM7-8/2-9.

Esistono inoltre i serbatoi D401A/B della capacità di 1000 m<sup>3</sup>, capacità utile 800 m<sup>3</sup>, per lo stoccaggio provvisorio delle acque reflue in caso di anomalia (serbatoio A) e per lo stoccaggio in uscita prima dell' invio a SG31 (serbatoio B).

Le materie prime per il trattamento acque cianidriche sono:

- Soluzione di ipoclorito di sodio al 18% come cloro attivo (NaClO),
- Soluzione di soda caustica al 20% in peso

- Soluzione di acqua ossigenata al 35% in peso

Come materie secondarie si usano una miscela di agenti antincrostanti per impedire la cristallizzazione dei carbonati e acido fosforico al 5% per il decappaggio analizzatori.

### **2.3 Produzione solfato ammonico – Impianto AM8/2**

Il processo di produzione di solfato ammonico (SA) si articola nelle seguenti sezioni:

- STOCCAGGIO SOLUZIONE
- NEUTRALIZZAZIONE CON AMMONIACA
- CRISTALLIZZAZIONE
- CENTRIFUGAZIONE
- ESSICCAMENTO
- IMMAGAZZINAMENTO

#### STOCCAGGIO SOLUZIONE

La soluzione di solfato ammonico viene trasferita dai serbatoi di stoccaggio FA110-FA111-FA112 dell'impianto AM7 al serbatoio di stoccaggio D8006 (capacità utile di 200m<sup>3</sup>). Gli sfiati dei serbatoi sono rappresentati dai camini n. 4-5-6.

La soluzione dal D8006, previo preriscaldamento nello scambiatore a piastre E8006, è convogliata tramite le pompe G8009 A/B al serbatoio D8003 e quindi alimentata al cristallizzatore.

Accanto al D8006, c'è il serbatoio D8005 per lo stoccaggio della soluzione di spurgo del cristallizzatore.

#### NEUTRALIZZAZIONE CON AMMONIACA

Per garantire la granulometria e il corretto processo di cristallizzazione deve essere garantito alla soluzione di solfato ammonico un pH 3,3÷3,5.

Poiché la soluzione di solfato ammonico in uscita dalla colonna DA2 ha un pH =  $1,5 \pm 2$ , si dosa  $\text{NH}_3$  in soluzione acquosa al 20% max per portare il pH al valore ottimale.

### CRISTALLIZZAZIONE

La cristallizzazione della soluzione di solfato ammonico avviene nel serbatoio D8001.

Il D8001 è munito di una circolazione interna realizzata mediante pompa G8001. Il riscaldamento della soluzione con vapore a 12 bar, al fine di garantire l'evaporazione dell'acqua e quindi la cristallizzazione del solfato ammonico, è realizzato mediante la pompa G8002 e lo scambiatore a fascio tubiero E8002. Il tutto è progettato per controllare la popolazione cristallina ed ottimizzare la granulometria del sale.

### CENTRIFUGAZIONE

I cristalli prodotti vengono estratti mediante le pompe G8003 A/B ed inviati alle centrifughe di tipo pusher P8001 A/B, che separano i cristalli dalla soluzione satura di solfato ammonico. A monte delle centrifughe è previsto un addensatore D8002 A/B, al fine di ottenere una concentrazione ottimale di solidi nelle stesse.

### ESSICCAMENTO

I cristalli in uscita dalle centrifughe sono inviati, tramite un alimentatore vibrante T8001 e la coclea T8006, ad un essiccatore di tipo rotativo P8002, funzionante in equicorrente. L'aria necessaria per l'essiccamento è prelevata dall'atmosfera, mediante il ventilatore G8005 e riscaldata nello scambiatore E8003; il consumo annuo di aria è di 34.290.000 Nmc/h alla capacità produttiva. A valle dell'essiccamento l'aria subisce un lavaggio con acqua per l'abbattimento delle polveri e gli sfiati vengono convogliati al camino n. 10.

### IMMAGAZZINAMENTO

I cristalli di solfato ammonico, in uscita dall'essiccatore P8002, sono trasferiti al magazzino di stoccaggio attraverso un sistema di coclee, che permette di formare

mucchi uniformi (circa 250 m<sup>3</sup> ciascuno) di sale. La produzione annua ha capacità produttiva è di 21.000 ton.

#### RAFFREDDAMENTO GLICOLE ETILENICO - IMPIANTO AM8/2

La soluzione acquosa di glicole etilenico, utilizzata come fluido refrigerante nei reattori dell'impianto AM9, viene trasferita all'impianto AM8/2 per essere raffreddata in un circuito frigo che utilizza HFC 134A (1,1,1,2-tetrafluoroetano) e poi rinviata in fase liquida all'impianto AM9, mediante pompe centrifughe.

Per raffreddare la soluzione acqua e glicole proveniente dall'impianto AM9 in E500, viene utilizzato un circuito refrigerante del tipo COMPRESSIONE – CONDENSAZIONE – EVAPORAZIONE che utilizza R134A (1,1,1,2-tetrafluoroetano).

L'impianto frigorifero è costituito da due compressori centrifughi a tre stadi (CARRIER 4 e CARRIER 5) che sono in grado di fornire 4.200.000 frigoriferie/ora. I due gruppi compressori, per evitare disservizi, sono muniti di apposita strumentazione di controllo e monitoraggio.

## **2.4 Sistemi di abbattimento emissioni gassose**

### **Trattamento dell'aria di scarico camino 780**

Al camino 780 è convogliata, tramite ventilatore P8004, l'aria uscente dalla testa della colonna C8001 dell'impianto di cristallizzazione del solfato ammonico. (circa 5000 Nm<sup>3</sup>/h).

La colonna C8001 riceve nella parte bassa in fase gas principalmente l'aria di essiccamento del solfato ammonico separato dalla centrifuga e inviato nel tamburo essiccatore P8002. Tale flusso d'aria contiene, oltre al vapore d'acqua e a tracce di composti volatili (HCN e NH<sub>3</sub>) trascinamenti di polvere di solfato ammonico. La C8001 riceve, inoltre, in fase gas tutte le polmonazioni dell'impianto di cristallizzazione tra cui i serbatoi D8003, D8005, D8006, il gruppo da vuoto Y8001, le vasche V001, V002, V003 e V005.

L'abbattimento delle polveri e dei composti volatili è ottenuto tramite un doppio circuito di circolazione ad acqua nella colonna. La colonna è costituita da un tronco superiore ed uno inferiore con due distinti loop di circolazione del liquido.

Il tronco inferiore è tenuto in riciclo con una soluzione di acqua tramite la pompa G8006, la concentrazione della soluzione è regolata tramite reintegro di acqua demineralizzata e spurgo mediante pompa G8011. Lo spurgo, contenente solfato ammonico in soluzione, è inviato al serbatoio miscelatore D8003 e recuperato nel cristallizzatore.

Il tronco superiore è tenuto in riciclo tramite pompa G 8018, alimentazione con acqua demineralizzata proveniente da D8007 e spurgo tramite G8011. Lo spurgo, che non contiene solfato ammonico in soluzione, è inviato al serbatoio FA 420 e da qui alle vasche di trattamento acque.

### **Polmonazione serbatoi acetoncianidrina camino n°8**

Al camino n° 8 è convogliato lo sfiato della colonna C2. La colonna C2 effettua un lavaggio con acqua degli sfiati provenienti dai serbatoi di stoccaggio dell'acetoncianidrina e dalle ferrocisterne adibite al trasporto di acetoncianidrina nella fase di carico.

Lo stoccaggio di acetoncianidrina è costituito da 6 serbatoi D621, D622, D623, D624, D625, D626 e da un serbatoio di sicurezza D1. Tutti i serbatoi, ad eccezione del D1,

sono tenuti in leggera pressione di azoto a circa 20 mmH<sub>2</sub>O, questo per evitare l'ingresso di aria in caso di depressione. Su ciascun serbatoio sono posizionate valvole a doppio piattello per lo scarico della pressione (tarate a + 50 mmH<sub>2</sub>O) o per reintegro di aria nel caso di depressione. L'uscita delle valvole a piattello di tutti i serbatoi è convogliata al serbatoio di sicurezza D1 (normalmente vuoto) il cui sfiato è collettato al ventilatore FP20. Al serbatoio D1 è convogliato, inoltre, lo sfiato delle ferrocisterne durante le operazioni di carico delle stesse.

Gli sfiati aspirati dai ventilatori FP20 (circa 300 nm<sup>3</sup>/h) vengono inviati nella colonna di abbattimento ad acqua C2 prima di essere liberati all'atmosfera tramite il camino n°8.

La colonna C2 è deputata all'assorbimento dei vapori di acido cianidrico e acetone contenuti negli sfiati. E' alimentata con una portata di acqua demineralizzata, è provvista di un riciclo, la cui portata (2m<sup>3</sup>/h) è garantita dalla pompa FG637 e di regolazione di livello effettuata dal loop LRC9041 che integra acqua demi alla colonna per mantenerne il livello.

Lo spurgo della colonna (che contiene HCN e Acetone) è inviato alla colonna C10 dell'impianto AM9.

### **Camino Torcia Cb2**

Alla torcia di esercizio CB2, sono convogliati gli sfiati dell'impianto AM9 previo passaggio nella colonna ad acqua C10, e lo sfiato della sezione di arricchimento dell'acido cianidrico previo lavaggio nella colonna ad acqua DA8 dell'impianto AM7. Poiché tali sfiati sono molto diluiti, alla torcia viene alimentata anche una portata continua di circa 500 nm<sup>3</sup>/h di gas povero che funge da gas di supporto per il completamento della combustione.

### **Camino Torcia Cb1**

La torcia di emergenza CB1 viene usata per la combustione dei gas di reazione in fase di avviamento impianto o in caso di fuori servizio.

Alla torcia possono arrivare anche gli scarichi delle valvole di sicurezza, e dei dischi di rottura delle apparecchiature di processo.

### **Camino Torcia Cb3**

La torcia CB3 viene usata per la combustione degli sfiati del serbatoio FA7D, dedicato per lo stoccaggio transitorio di acque cianidriche, provenienti dalla bonifica delle apparecchiature di processo in seguito ad una fermata programmata o ad un fuori servizio dell'impianto.

Gli sfiati del serbatoio, prima di essere inviati in torcia, sono parzialmente recuperati in un condensatore raffreddato a glicole e lavati in una colonna di assorbimento ad acqua demi.

### 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**.