

ICARO

INEOS Vinyls

Stabilimento di Porto Marghera

**DOMANDA DI AUTORIZZAZIONE
INTEGRATA AMBIENTALE**

ai sensi del D.Lgs. N.59 del 18 febbraio 2005

Scheda B – Allegato B.18

**Relazione tecnica dei processi
produttivi**

Gennaio 2007

INDICE

1	LO STABILIMENTO INEOS VINYLs	3
1.1	UBICAZIONE DELLO STABILIMENTO	3
1.2	CENNI STORICI	5
2	IL CICLO PRODUTTIVO	6
2.1	PRODUZIONE DCE/CVM	8
2.1.1	Produzione di 1,2-Dicloroetano (Unità CV23)	9
2.1.2	Produzione di Cloruro di Vinile Monomero (Unità CV22).....	12
2.1.3	Termocombustione dei vent-gas	18
2.1.4	Parco serbatoi di impianto.....	19
2.1.5	Trattamento acque	20
2.1.6	Impianto pilota	23
2.1.7	Servizi ed utilities.....	24
2.2	PRODUZIONE PVC/S	25
2.2.1	Polimerizzazione	26
2.2.2	Strippaggio torbida	27
2.2.3	Essiccamento	28
2.2.4	Servizi.....	30
3	SICUREZZA DELL'IMPIANTO	34

1 LO STABILIMENTO INEOS VINYLs

1.1 Ubicazione dello stabilimento

L'area su cui sorge lo Stabilimento INEOS Vinyls Italia è interna al perimetro del sito petrolchimico multisocietario integrato di Porto Marghera, inserito nella più ampia area industriale di Porto Marghera.

L'area industriale di Porto Marghera occupa una superficie complessiva di circa 20 km² e le aziende presenti (circa 300) sono allocate in una superficie totale di 14 km². Le attività delle aziende presenti sono strettamente connesse tra loro, in quanto gli intermedi ed i prodotti di lavorazione di alcune costituiscono le materie prime per i cicli produttivi delle altre. Le attività principali dell'area industriale di Porto Marghera sono le produzioni chimiche di base, le lavorazioni petrolifere ed i depositi di prodotti petrolchimici.

Le produzioni più importanti sono:

- Raffinazione e cracking del petrolio
- Cloro-soda
- Dicloroetano, Cloruro di Vinile Monomero e Polivinilcloruro
- Toluendiisocianato (fermato nel corso del 2006)
- Caprolattame (fermato alla fine del 2002)
- Acetoncianidrina
- Fibre sintetiche
- Depositi costieri
- Composti del fluoro

A queste si aggiungono quelle dei servizi, ovvero produzione e distribuzione di gas industriali, energia elettrica e vapore, depurazione di reflui industriali, incenerimento di reflui e rifiuti industriali.

Per quanto riguarda in particolare il sito petrolchimico multisocietario integrato, all'interno di questo, oltre agli impianti oggetto del presente Rapporto di Sicurezza, sono presenti installazioni/depositi gestiti o di proprietà delle seguenti Società:

- Syndial S.p.A.
- Arkema S.p.A.
- Montefibre S.p.A.
- Solvay Fluor Italia S.p.A.
- Edison Rete S.p.A.
- Crion S.r.l.

- Edison S.p.A.
- Tencara S.p.A.
- 3VCPM S.p.A.
- POLIMERI EUROPA S.p.A.
- SPM S.c.a.r.l.
- Transped S.p.A.
- Albacom S.p.A.

In **Allegato A.13** si riporta la corografia della zona, in scala 1:25.000, nella quale è evidenziata l'area occupata dagli impianti DCE/CVM e PVC di INEOS Vinyls, i centri abitati ed attività / infrastrutture presenti (altre industrie, stazioni, ospedali, etc.).

Le coordinate geografiche dell'impianto DCE/CVM (CV22/23) sono:

Latitudine: 45° 26' 24" NORD;

Longitudine: 12° 14' 53" EST da Greenwich.

Le coordinate geografiche dell'impianto PVC (CV24/25) sono:

Latitudine: 45° 26' 50" NORD;

Longitudine: 12° 13' 23" EST da Greenwich.

Le distanze all'esterno più significative rispetto al muro di cinta del sito petrolchimico sono:

quartiere urbano di Marghera Ca' Emiliani ~ 250 m

abitato di Malcontenta ~ 1.125 m

abitato di Venezia (P.le Roma) ~ 4.375 m

Inoltre il sito petrolchimico è confinante con il Canale Industriale Ovest ed il Canale Industriale Sud.

La localizzazione del sito rispetto alle principali vie di comunicazione (autostrade-strade principali-stazioni ferroviarie e aeroporti), risulta essere la seguente:

dall'autostrada Venezia-Padova ~ 2.250 m

dalla strada statale Romea ~ 500 m

dalla stazione ferroviaria di Mestre ~ 2.500 m

Lo stabilimento è ubicato a circa 10 km dal vicino aeroporto Marco Polo di Tessera, in prossimità del corridoio di avvicinamento (atterraggio-decollo) degli aeromobili.

1.2 Cenni storici

L'attività produttiva del ciclo del CVM, DCE e PVC, nello Stabilimento Petrolchimico di Porto Marghera, ha avuto inizio nel 1954. Nel corso del tempo gli impianti sono stati oggetto di successivi adeguamenti tecnologici, sia per ragioni produttive, che di sicurezza che di tutela dell'ambiente.

Come si può osservare nella tabella sotto riportata, qualora giudicato necessario tali interventi hanno comportato la fermata di impianti divenuti ormai obsoleti e l'avvio di nuovi impianti basati su tecnologie al passo con lo sviluppo delle conoscenze.

Tabella 1.1

Ciclo produttivo DCE – CVM – PVC a Porto Marghera			
Sigla Impianto	Anno avvio	Anno chiusura	Tipo di produzione
CV 1	1954	1970	CVM da Acetilene ed HCl
CV 10	1954	1981	CVM da Acetilene ed HCl
CV 6	1956	1989	Dapprima: PVC – Sospensione In secondo tempo: PVC - Emulsione
CV 14-16	1958	1986	PVC - Sospensione
CV 11	1958	1985	CVM da DCE
CV 22	1971	In attività	CVM da DCE
CV 23	1971	In attività	DCE (ossiclorurazione etilene)
CV 24-25	1971	In attività	PVC - Sospensione

Sotto il profilo della localizzazione geografica nell'ambito del sito petrolchimico, va rilevato che tutti gli impianti già dismessi erano collocati nell'area Nord del sito relativa al "Primo" Petrolchimico. Gli impianti di più recente costruzione, quelli cioè attualmente in attività, sono posti a Sud del canale Brentella-Lusore (impianto PVC) e nell'area del Nuovo Petrolchimico (impianto CVM/DCE).

Va inoltre rilevato che questi impianti sono stati edificati su terreno ove non vi erano manufatti antropici preesistenti.

Sotto il profilo proprietario, INEOS Vinyls Italia S.p.A. (al tempo EVC Italia S.p.A.) ha acquisito gli impianti nel 1992 e la loro gestione diretta nel 1993. In precedenza, il ciclo produttivo CVM/PVC è stato, fin dall'inizio, di proprietà del Gruppo Montedison per passare ad EniChem nel 1983.

2 IL CICLO PRODUTTIVO

La società INEOS Vinyls Italia S.p.A. opera all'interno del sito petrolchimico integrato di Porto Marghera. Tale sito è costituito da uno stabilimento multisocietario nell'ambito del quale la società in oggetto produce Dicloroetano e Cloruro di Vinile Monomero (reparto CV22/23), e Polivinilcloruro (reparto CV24/25).

In particolare l'attività dello stabilimento si articola in due cicli produttivi:

- Il ciclo DCE/CVM che produce Cloruro di Vinile Monomero a partire da Acido Cloridrico ed Etilene, passando per l'intermedio 1,2-Dicloroetano;
- Il ciclo PVC che realizza la produzione di Polivinilcloruro mediante polimerizzazione in sospensione del Cloruro di Vinile Monomero.

Le installazioni INEOS Vinyls sono presenti in diverse aree del sito petrolchimico quale conseguenza della storia del sito stesso, sorto agli inizi degli anni '50 come sito monosocietario.

Lo stabilimento INEOS Vinyls ad oggi comprende:

- Impianto DCE/CVM (CV22/23) corrispondente al lotto 56 del sito petrolchimico, in cui sono presenti anche impianti di altre società del sito;
- Impianto PVC (CV24/25), corrispondente al lotto 34, di cui fanno parte anche:
 - o Gasometro, corrispondente al lotto 32;
 - o Bunker perossidi, corrispondente al lotto 699.

E' inoltre presente l'attività, non prettamente di processo, ma configurabile come attività tecnicamente connesse al ciclo di produzione DCE/CVM/PVC degli impianti INEOS Vinyls, identificata come *Direzione e centro ricerche* (corrispondente al lotto 35), composta da

- Technology Centre,
- Uffici Direzione INEOS Vinyls,
- Laboratorio SHE Italia,
- Laboratorio Controllo Qualità e Ambientale.

Le seguenti attività infine, anche se gestite da altre società, sono configurabili come attività tecnicamente connesse al ciclo di produzione DCE/CVM/PVC degli impianti INEOS Vinyls, e comprese nella presenta Domanda di AIA:

- stoccaggio CVM presso Parco Serbatoi Ovest (gestione Syndial),
- stoccaggio DCE presso Parco Serbatoi Sud (gestione Polimeri Europa),
- stoccaggio PVC presso CV7 (gestione Transped).

In figura seguente si riporta lo schema a blocchi semplificato dello stabilimento in oggetto.

CICLO PRODUTTIVO DELLO STABILIMENTO INEOS VINYLs DI PORTO MARGHERA (VE)

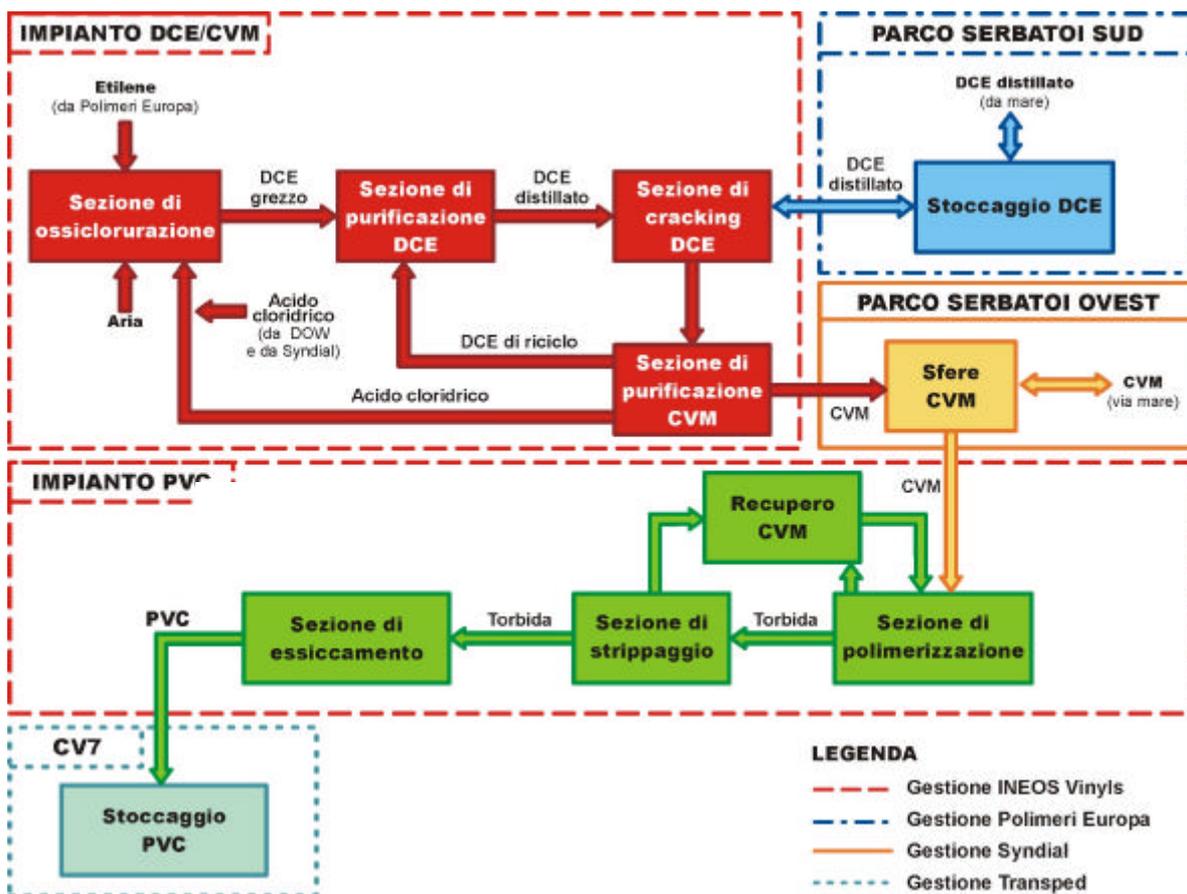


Figura 1

2.1 Produzione DCE/CVM

L'impianto DCE/CVM è articolato in fasi produttive fra loro integrate:

- nella prima fase si ha produzione di 1,2 Dicloroetano (CV23) a partire da Etilene, Acido Cloridrico ed Aria mediante reazione di ossiclorurazione. I prodotti di reazione, contenenti DCE, acqua, Sottoprodotti Clorurati ed inerti (principalmente azoto, CO e CO₂) e tracce di Etilene non reagito vengono raffreddati ed in parte condensati; dal condensato si effettua la separazione dell'acqua per decantazione dal DCE grezzo (99%) che viene stoccato. La quota non condensata viene inviata ad una sezione di assorbimento con solvente al fine di recuperare DCE e sottoprodotti clorurati presenti, prima dell'invio di questo flusso (denominato "vent gas") al termocombustore. Il DCE grezzo, unitamente al DCE di riciclo, viene distillato nella sezione di purificazione.
- nella seconda fase si ha la produzione di Cloruro di Vinile Monomero (CV22) mediante reazione di cracking in appositi forni, con la trasformazione del DCE purificato in CVM ed HCl. L'effluente in uscita dal forno è costituito da CVM, Acido Cloridrico e DCE non reagito con piccoli quantitativi di sottoprodotti. Questi prodotti vengono separati nella successiva sezione di distillazione.
- nel termocombustore vengono trattati oltre ai vent gas sopra descritti, anche gli sfiati clorurati (denominati "off gas") derivanti sia dall'impianto DCE/CVM che dall'impianto PVC.

Il Cloruro di Vinile Monomero purificato viene inviato all'impianto di produzione di Polivinilcloruro, previo stoccaggio nelle sfere del Parco Serbatoi Ovest, gestito dalla società coinsediata Syndial.

L'Acido Cloridrico prodotto nella sezione CV22 viene riciclato alla sezione di ossiclorurazione.

Il DCE non reagito prodotto viene distillato all'interno sezione di purificazione (CV22).

2.1.1 Produzione di 1,2-Dicloroetano (Unità CV23)

La seguente descrizione fa riferimento allo schema di flusso semplificato riportato in Allegato A.25.

La produzione di 1,2 Dicloroetano (DCE) a partire da Etilene, Acido Cloridrico ed Aria si articola nelle seguenti sezioni:

- Sezione di ossiclorurazione
- Sezione di assorbimento DCE

SEZIONE DI OSSICLORURAZIONE (ZONA 100)

La zona comprende 3 reattori di ossiclorurazione (R101-A/B/C) alimentati con:

- Etilene gassoso – proveniente dall'impianto CR-1/2 o dallo stoccaggio di sito petrolchimico (Polimeri Europa);
- Acido cloridrico gassoso – proveniente principalmente dalla sezione CV22;
- Aria.

Mentre l'Acido Cloridrico proveniente dal CV22 (serbatoio D501) è ad una pressione sufficiente per essere alimentato ai reattori, quello che potrebbe giungere da impianti esterni deve essere compresso in un'apposita sezione di impianto provvista dei tre compressori P113-A/S/B. I compressori P113 possono saltuariamente ricevere, a richiesta, anche gli sfiati del reparto DL1/2, ricchi di Etilene, che vengono così recuperati ai reattori.

L'aria alimentata ai reattori è compressa nei compressori P112-A/B/C.

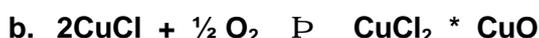
I reagenti alimentano i tre reattori R101-A/B/C; la reazione di formazione del DCE è fortemente esotermica ed il calore di reazione viene asportato mediante un serpentino interno al reattore con circolazione di acqua e susseguente produzione di vapore.

I reattori sono inoltre dotati di cicloni per separare le particelle di catalizzatore e riciclarle.

La reazione complessiva di ossiclorurazione avviene secondo la seguente formula:



Un ipotetico meccanismo di reazione che può spiegare l'azione del catalizzatore è:



Avvengono anche reazioni secondarie, quali l'ossidazione dell'Etilene con formazione di Monossido di Carbonio ed Anidride Carbonica, secondo le seguenti formule:



La reazione di formazione del DCE è fortemente esotermica ed avviene alla temperatura di 228°C e alla pressione (testa reattore) di circa 3,8 barg.

Il range ottimale all'interno del quale avviene la reazione è 225 ÷ 230°C.

La reazione determina la formazione di DCE (titolo 99 %) ed acqua, oltre a vari sottoprodotti clorurati.

ASSORBIMENTO DCE (ZONA 200)

I gas in uscita dai reattori R101-A/B/C entrano su tre collettori separati nelle colonne di quench C201-A/B/C.

Nelle colonne avviene il raffreddamento dei gas e la neutralizzazione dell'Acido Cloridrico non convertito, mediante immissione nella parte alta della colonna di soluzione di NaOH al 22 %.

Parte del fondo colonna è riciclato sulla testa della colonna. Il livello è regolato inviando acqua alla sezione di strippaggio acque clorate, previa neutralizzazione con una soluzione di NaOH al 22 %.

I vapori in uscita dalla colonna entrano negli scambiatori E201-A/B/C (aria) e E201D (acqua mare) installati in parallelo, passano attraverso lo scambiatore ad acqua mare E208 ed entrano nel decantatore D201.

Nel decantatore D201 avviene la separazione tra i gas incondensabili, la fase organica (costituita da DCE al 99%) e l'acqua di reazione. Quest'ultima viene riciclata in controllo di portata alle colonne di quench C201-A/B/C, dove svolge la funzione di asportazione di calore. Il DCE ed i sottoprodotti clorurati leggeri e pesanti vengono inviati al serbatoio di stoccaggio intermedio D203.

I vapori in uscita dal decantatore D201 passano attraverso un refrigerante (E202) e inviati al separatore D202, dal fondo del quale si separano acqua e DCE, che vengono reinviati al decantatore D201. Dalla testa del separatore D202 i vapori vengono inviati alla colonna di assorbimento con solvente C203; gli inerti in uscita dalla testa della colonna di assorbimento C203, convenzionalmente denominati "Vent Gas", vengono inviati al termocombustore.

Il fondo della colonna di assorbimento con solvente C203, costituito da solvente saturo in

DCE, viene inviato alla colonna di strippaggio C204, che opera sotto vuoto; la testa della colonna di strippaggio C204 viene condensata negli scambiatori ad acqua mare E207-A/S e nello scambiatore a liquido refrigerante E207B. Il liquido, costituito da DCE e sottoprodotti clorurati, viene reinviato al decantatore D201; eventuali gas incondensabili, aspirati dalla pompa a vuoto, vengono inviati al termocombustore.

Il fondo della colonna di strippaggio C204, costituito da solvente esente da DCE, viene ripreso ed inviato alla testa della colonna di assorbimento con solvente C203, dopo essere stato raffreddato in un treno di scambiatori (E203-A/B, E204, E205).

2.1.2 Produzione di Cloruro di Vinile Monomero (Unità CV22)

PURIFICAZIONE DCE (ZONA 300)

La zona di purificazione del DCE viene alimentata dal DCE grezzo (con titolo medio di 99%; il resto è costituito da acqua, idrocarburi leggeri e residui clorurati pesanti) proveniente da:

- Sezione di ossiclorurazione – Unità CV23
- Stoccaggio di sito petrolchimico (DA044) – Parco Serbatoi Sud
- Reparto DL1/2, direttamente via linea fissa o tramite uno stoccaggio intermedio di reparto (D709A)
- DCE di riciclo proveniente dai forni di cracking e separato nel fondo colonna C503

Nella sezione in esame vengono eliminati i sottoprodotti clorurati leggeri, i sottoprodotti clorurati pesanti e l'acqua contenuti nel DCE grezzo, in modo da produrre DCE al titolo di 99,4-99,7 % da alimentare ai forni di cracking.

La zona è formata dalle seguenti quattro colonne di distillazione e dalle relative apparecchiature:

- C301 - colonna di distillazione dei sottoprodotti clorurati leggeri (basso bollenti umidi) ed azeotropica;
- C302 - colonna di distillazione DCE;
- C303 - colonna di distillazione di esaurimento dei sottoprodotti clorurati pesanti (altobollenti), sotto vuoto;
- C304 - colonna di distillazione del DCE da clorurazione diretta (attualmente la colonna è ferma poiché non c'è necessità di distillare separatamente il DCE di fornitura da clorurazione diretta).

La colonna di distillazione dei leggeri C301 riceve il DCE umido e grezzo proveniente dalla Sezione ossiclorurazione, stoccato nei serbatoi di reparto (D203, serbatoio intermedio fra ossiclorurazione e distillazione; D709 A, serbatoio di stoccaggio per la movimentazione del DCE da distillare; serbatoi D710 A/B in caso di necessità).

I serbatoi D710 A/B possono essere utilizzati per lo stoccaggio delle acque provenienti da zone segregate e prelevate da falda prima del trattamento nell'impianto di reparto, o in caso di necessità per lo stoccaggio del DCE.

L'acqua ed il DCE formano nella colonna un azeotropo basso bollente rispetto al DCE, questo azeotropo viene concentrato alla testa della colonna insieme ai sottoprodotti leggeri (bassobollenti) clorurati.

I vapori di testa vengono condensati (condensatori ad aria E302-1/2/3) e raccolti nel serbatoio di riflusso D301, dove l'acqua si separa dalla fase dei sottoprodotti clorurati; da qui il condensato viene inviato in riflusso, gli eventuali gas non condensati passano al condensatore E326 per un ulteriore raffreddamento.

Poiché la colonna C301 marcia a riflusso totale, i leggeri si concentrano nel serbatoio D301 e vengono scaricati in discontinuo allo stoccaggio del reparto CS28, passando per lo stoccaggio intermedio nel serbatoio D712.

La fase acquosa satura di clorurati, accumulatasi nel serbatoio di riflusso D301 viene inviata alla Zona 800, nel serbatoio decantatore D808, da qui poi viene miscelata con il flusso generale di acqua di processo.

Gli eventuali gas non condensati dal serbatoio D301, dopo il passaggio per il condensatore E326, sono saturi di sottoprodotti clorurati leggeri, vengono inviati al termocombustore via collettore vent gas.

Il prodotto di fondo della colonna di distillazione dei leggeri ed azeotropica C301 (DCE secco e sottoprodotti clorurati pesanti) viene alimentato alla colonna di distillazione del DCE (C302).

La colonna di distillazione del DCE o colonna degli altobollenti, C302 riceve i prodotti di fondo della colonna C301 (DCE più 1-1,5 % di sottoprodotti clorurati pesanti) e del fondo colonna di distillazione del cloroprene e dei leggeri secchi, C503 (DCE più sottoprodotti clorurati pesanti).

Il vapore di testa della colonna del DCE, C302, costituito da DCE puro che può contenere poche parti per milione di sottoprodotti clorurati leggeri, viene fatto passare attraverso i condensatori ad aria E305-A/B/C; il condensato ottenuto viene raccolto nel serbatoio di riflusso e prelievo D302.

Da un piatto intermedio della colonna C302 di distillazione del DCE (37° piatto dal basso) viene estratto il DCE liquido a composizione ideale per la crackizzazione, tale flusso è inviato al serbatoio di accumulo intermedio, D303, per la movimentazione del DCE da inviare ai forni di cracking.

Dal serbatoio di riflusso e prelievo D302, una parte del DCE viene inviata in riflusso alla colonna di distillazione del DCE, C302 ed una parte in alimentazione al serbatoio del DCE puro, D303, e da questi alimentato, insieme al DCE prelevato dal 37° piatto della colonna C302 di distillazione del DCE ai forni di cracking con un titolo non inferiore a 99,3-99,7 %.

La frazione di fondo della colonna C302 formata da sottoprodotti clorurati pesanti e DCE, viene alimentata alla colonna C303 di recupero del DCE.

La colonna di distillazione C302 lavora a pressione atmosferica e i suoi sfiati incondensabili sono inviati nel collettore degli sfiati non acidi, TB, insieme agli sfiati del serbatoio del DCE puro, D303.

La colonna di esaurimento del DCE (C303) lavora sottovuoto, riceve i prodotti di fondo della colonna C302 e separa di testa il DCE residuo e di fondo i sottoprodotti clorurati pesanti.

Gli sfiati acidi prelevati dalla testa colonna C303 mediante pompe a vuoto, G321, vengono parzialmente condensati nel separatore D335 e inviati al collettore degli sfiati acidi, TBA, passando per la Zona 800, dove l'HCl viene neutralizzato, e da qui al termocombustore.

La fase organica separata nel separatore D335 viene inviata al serbatoio di riflusso D304 oppure inviata in riflusso alla colonna C302.

Il vapore di testa della colonna di esaurimento del DCE, C303, (DCE puro) viene fatto passare attraverso i condensatori ad aria E308-1/2; il condensato viene raccolto nel serbatoio di riflusso D304 e da qui in parte riflussato alla colonna e in parte inviato al serbatoio del DCE puro, D303.

Gli sfiati incondensabili dopo la condensazione sono scaricati, insieme agli sfiati del collettore TB, mediante le pompe a vuoto, G321, nel collettore sfiati TBA.

Il liquido di fondo della colonna di esaurimento del DCE, C303, avente un titolo del 85÷95 % in sottoprodotti clorurati pesanti viene prelevato ed inviato prima allo stoccaggio di reparto (D712) e poi allo stoccaggio del reparto CS28 (Syndial) per la termodistruzione.

CRACKING DEL DCE (ZONA 400)

Il processo si basa sulla decomposizione termica (cracking) del DCE per ottenere Cloruro di Vinile Monomero (CVM, con titolo finale di almeno il 99,9 %) e Acido Cloridrico (HCl, con un titolo non inferiore al 99,5 %).

La reazione di cracking del DCE è la seguente:



La reazione di cracking è endotermica e occorrono circa 25 kcal/kmole di DCE alimentato ai forni.

Il DCE puro (titolo 99,5-99,7 %) viene alimentato dal serbatoio del DCE puro, D303, della sezione purificazione DCE (distillazione, zona 300), a cinque forni di cracking B401-A/B/C/D/E, dove si ha la formazione di CVM e HCl.

Nelle pareti di ciascuno dei forni B401-A/B/C/D alloggianno 64 bruciatori (32 per parete), mentre il quinto forno (B401E) è munito di 72 bruciatori (36 per parete). I bruciatori sono ad aspirazione naturale di aria e funzionanti a metano. I fumi della combustione vengono convogliati in un camino e scaricati all'atmosfera,

I camini sono individuati nelle autorizzazioni come punti di scarico, rispettivamente, E01 – E02 – E03 – E04 – E05.

Durante il cracking si ha la formazione di carbone nei serpentini del forno, che viene eliminato periodicamente (ogni 4-6 mesi) mediante decoking.

Gli effluenti delle operazioni di decoking costituiti da vapore, aria, polveri, HCl, CO e CO₂ vengono inviati allo Scrubber C402, che elimina dagli effluenti gassosi il nerofumo e HCl mediante lavaggio con fase liquida basificata con soda; gli effluenti gassosi vengono inviati al termocombustore, mediante collettore dedicato.

Il gas in uscita dai forni B401-A/B/C/D viene inviato ai recuperatori di calore, E 410A-B (Quench Boilers), dove il calore sensibile dei gas viene recuperato producendo vapore a

media pressione che viene immesso in rete.

In uscita dal forno B401E si recupera calore raffreddando i gas crackizzati in uscita con il DCE freddo in entrata, mediante lo scambiatore E412-A/B (Ecocra).

Gli effluenti in uscita dai recuperatori di calore vengono ulteriormente raffreddati nelle colonne C401-A/B. Il fluido di riciclo viene prelevato dal fondo delle colonne, raffreddato negli scambiatori ad acqua di mare E401-A/B/C/D e spruzzato in controcorrente dalla testa delle stesse colonne.

I flussi così ottenuti hanno composizioni diverse tra loro e vengono alimentati dopo un ulteriore raffreddamento in tre diversi punti nella colonna di distillazione dell'Acido Cloridrico, C501.

DISTILLAZIONE HCL, CVM, RECUPERO DCE (ZONA 500)

In questa sezione vengono effettuate le seguenti operazioni:

- Separazione dell'HCl e del CVM dal DCE non convertito e purificazione di questi prodotti;
- Purificazione del DCE di riciclo da bassobollenti e trasferimento a zona 300.

La colonna di distillazione dell'HCl (C501) riceve i prodotti provenienti dal cracking (CVM, HCl e DCE non convertito contenente piccoli quantitativi di sottoprodotti clorurati) dal fondo della colonna di quench C401-A/B e dal separatore di fase D401.

Il vapore di testa della colonna di distillazione C501, costituito da HCl pressoché puro, viene inviato al serbatoio di raccolta e di riflusso D501, previa parziale condensazione in condensatore E502.

L'HCl condensato viene prelevato dal serbatoio di raccolta e di riflusso D501 e riflussato in testa alla stessa colonna. Dal cielo del serbatoio D501 l'HCl non condensato passa attraverso lo scambiatore E-403A/B e va ad alimentare i reattori di ossiclorurazione R101 A-B-C.

Il prodotto di fondo della colonna di distillazione dell'HCl, C501, costituito da una miscela di CVM e DCE al 50 % circa in peso, viene alimentato alla colonna, C502, di distillazione del CVM.

Il vapore di testa della colonna di distillazione del CVM, C502, che consiste in CVM e tracce di HCl, viene fatto passare attraverso il condensatore ad acqua di mare E504-A/B e raccolto nel serbatoio di riflusso D502.

Il CVM condensato viene prelevato dal D502, in parte rientra in colonna ed in parte va ad alimentare la colonna C504 di stripping del CVM.

Il prodotto di fondo della colonna di distillazione del CVM, C502, che consiste di una miscela di DCE con circa il 2 % di sottoprodotti clorurati leggeri e pesanti, viene alimentato alla colonna di distillazione C503 del Cloroprene e Basso Bollenti Secchi.

Il vapore di testa della C503, che consiste di DCE più impurezze (sottoprodotti clorurati leggeri) viene fatto passare attraverso i condensatori ad aria E506-A/B; il condensato viene

raccolto nel serbatoio di stoccaggio e di riflusso, D503 e da qui una parte viene inviata in riflusso alla colonna e una parte viene sottoposta a clorurazione per eliminare il Cloroprene, contenuto nella miscela di Basso Bollenti Secchi.

La clorurazione consiste nella iniezione di piccole quantità di Cloro (inferiori a 100 kg/h) nel DCE prelevato dal D503 e riciclato nel serbatoio D543, dove permane per circa 2 ore al fine di consentire il completamento della reazione.

La clorurazione del componente Cloroprene è selettiva se eseguita in condizioni blande a basse temperature, pertanto la clorurazione avviene disperdendo la piccola quantità di Cloro nella massa del DCE liquido, a circa 40°C, fatta circolare con una pompa e lasciando un tempo di permanenza di circa 2 ore.

Poiché la colonna marcia a riflusso totale, le impurezze si concentrano nei serbatoi D503 e D543 che periodicamente vengono scaricati ed i prodotti inviati, direttamente a mezzo tubazione, a termodistruzione al reparto CS28.

Esiste inoltre la possibilità di prelevare in continuo una piccola quantità di basso bollenti dal serbatoio D543 ed inviarla a termodistruzione nel reparto CS28 di Syndial.

Gli sfiati del serbatoio di stoccaggio e di riflusso D503 e colonna di distillazione C503 (incondensabili con bassa percentuale di HCl) vengono inviati al collettore degli sfiati TBA e fatti passare per il sistema di recupero sfiati (zona 800) e da qui al termocombustore.

Il prodotto di fondo della colonna del Cloroprene e Basso Bollenti Secchi C503, che consiste in una miscela di DCE e sottoprodotti clorurati pesanti, viene alimentato alla colonna C302 di distillazione del DCE per recuperare il DCE e separare gli altobollenti.

La colonna C504 è lo stripper che elimina l'Acido Cloridrico dal CVM distillato nella colonna C502, riceve il prodotto di testa della colonna C502, costituito da CVM e tracce di HCl.

Il vapore di testa della colonna che consiste di CVM e tracce di HCl viene condensato nel condensatore ad acqua di mare E509-A/S e raccolto nel serbatoio D504; da qui viene inviato alla colonna di distillazione dell'HCl (C501).

Il prodotto di fondo della colonna (C504) che consiste in CVM puro, viene fatto passare attraverso i filtri a carbone attivo D505-A/S, per eliminare le tracce di ferro che colorano il CVM, e inviato allo stoccaggio di reparto in uno dei serbatoi D707-C/D e da questi allo stoccaggio di sito petrolchimico (Parco Serbatoi Ovest).

La sezione comprende anche una colonna di assorbimento (C505) disponibile e mai inserita in ciclo sin dall'epoca del primo avviamento dell'impianto (1971).

TRATTAMENTO EFFLUENTI GASSOSI (ZONA 800)

Si tratta di un sistema di assorbimento degli sfiati di risulta da apparecchi in marcia e da sfiati provenienti da bonifiche di apparecchiature, avviamenti reattori, etc.. In tale sistema confluiscono anche gli sfiati degli adiacenti reparti Syndial DL1/2 e CS28.

A tale sezione i gas arrivano passando per il collettore degli sfiati acidi, collettore TBA. Tale collettore riceve tutti gli sfiati ricchi in acido cloridrico gassoso e che devono essere trattati per togliere la fase acida che altrimenti creerebbe problemi nei trattamenti successivi di miscelazione con altri flussi e pompaggio al termocombustore.

I gas vengono fatti gorgogliare nel serbatoio D805, sempre pieno di soluzione basica mediamente al 5 % di NaOH; successivamente passano nella colonna a riempimento C801, per un lavaggio in controcorrente.

I gas così lavati, contenenti gli inquinanti clorurati, vengono inviati via collettore e con il compressore a giranti a lobi, P300, al termocombustore.

I liquidi, risultanti in soluzione basica contenente clorurati, vengono inviati al decantatore D808, alimentato anche da una serie di altri flussi liquidi (da D301, cromatografo dei reattori ARA208, pHmetro di D201, ARA209, ARCA204, da bollitura delle colonne e delle apparecchiature), dove avviene la separazione degli effluenti nelle due fasi acquosa e organica.

La fase acquosa e la fase organica sono inviati al separatore D201 e da qui rientrano successivamente nel processo.

Quindi gli sfiati acidi sono "lavati" con soluzione sodata e poi collettati insieme ai non acidi e umidi da CV24 e da Parco Serbatoi Ovest al termocombustore.

2.1.3 Termocombustione dei vent-gas

Il termocombustore (Zona 600) provvede alla combustione dei reflui gassosi e sfiati provenienti da varie sezioni dello stabilimento, collegati a cinque linee principali indipendenti:

- Linea da CV23 (vent gas): da impianto ossiclorurazione, impianto pilota ossiclorurazione a letto fisso e sfiati colonna C301;
- Linea da P708: polmonazione serbatoi DCE umido, Solvesso (solvente) ed acque clorurate, impianto da vuoto;
- Linea da P709: polmonazione serbatoio DCE secco;
- Linea da P300-A/B: da testa colonna C801 (uscita Zona 800), da CV24 e da Parco Serbatoi Ovest;
- Linea da P1050: da reparto DL1/2.

Altre linee secondarie che colleghino ex emissioni diffuse che negli anni sono state ridotte per migliorare ulteriormente le condizioni ambientali dell'area.

La zona 600 (termocombustore) è suddivisa in tre sezioni principali:

Sezione di combustione

Il combustore (B602) è una camera orizzontale cilindrica, con 3 bruciatori di testata, in cui vengono alimentate le correnti gassose, il combustibile ausiliario e l'aria di combustione. L'aria secondaria necessaria per la combustione viene inviata attraverso appositi ventilatori, con un eccesso d'aria tale da garantire un contenuto di ossigeno libero nei fumi pari al 6% in volume ed è regolato in automatico. I gas da incenerire entrano in due camere di distribuzione concentriche, esterne rispetto ai bruciatori. Una volta raggiunta un'adeguata temperatura, i fumi di combustione sono inviati nella seconda camera (camera di post-combustione -B603), verticale cilindrica con flusso dei fumi dal basso verso l'alto, dove si completa la combustione. Il combustibile ausiliario utilizzato è il metano.

Sezione di recupero termico

I fumi caldi uscenti dal forno sono inviati alla caldaia a tubi d'acqua (E601) di recupero calore dove si genera vapore surriscaldato che viene immesso nella rete a 18 at. I gas in uscita dalla caldaia vengono inviati alla colonna di assorbimento.

Sezione trattamento fumi

I fumi in uscita dal termocombustore vengono trattati nella colonna di abbattimento C601. Qui i fumi vengono raffreddati e poi neutralizzati in controcorrente con acqua ed iniezione di soda (pH>8), ottenendo l'eliminazione dell'acido cloridrico contenuto nella corrente gassosa. Le acque uscenti dal fondo colonna vengono coltate al sistema di trattamento effluenti dell'impianto CV 22/23, mentre i fumi vengono infine inviati al camino B604 di scarico all'atmosfera (denominato E79).

2.1.4 Parco serbatoi di impianto

E' costituito serbatoi (sia atmosferici che in pressione) destinati a contenere le seguenti sostanze processate nell'impianto DCE/CVM:

- Dicloroetano;
- Sottoprodotti clorurati leggeri e pesanti;
- Cloruro di Vinile Monomero
- Solvesso
- Acque (da trattare o demineralizzata)
- Soda in soluzione

L'elenco e le caratteristiche di tali serbatoi sono riportati nella seguente tabella.

SIGLA	PRODOTTO	CAPACITA' [m3]	TIPO	TETTO	DIAMETRO [mm]	ALTEZZA [mm]
D 709 A	Dicloroetano	600	Verticale	Fisso	10670	7310
D 709 B	Dicloroetano	600	Verticale	Fisso	10670	7310
D 710 A	Dicloroetano	600	Verticale	Fisso	10670	7310
D 710 B	Dicloroetano	600	Verticale	Fisso	10670	7310
D 203	Dicloroetano	250	Verticale	Fisso	7620	5490
D 701	Solvesso ND 150	150	Verticale	Fisso	3500	5500
D 702	Acqua a trattamento	150	Verticale	Fisso	4570	9140
D 703	Acqua Demi	150	Verticale	Fisso	4570	9140
D 204	NaOH (soluz. 22%)	50	Verticale	Fisso	3500	5500
D707 A	Cloruro di Vinile	160	Cilindrico Orizzontale	n.a.	3600	16848
D707 B	Cloruro di Vinile	160	Cilindrico Orizzontale	n.a.	3600	16836
D707 C	Cloruro di Vinile	160	Cilindrico Orizzontale	n.a.	3600	16836
D707 D	Cloruro di Vinile	160	Cilindrico Orizzontale	n.a.	3600	16836

2.1.5 Trattamento acque

L'impianto di trattamento acque dell'impianto DCE/CVM tratta sia le acque di processo, provenienti principalmente dalla reazione di ossiclorurazione, sia le acque piovane provenienti dalle aree segregate.

Per garantire il rispetto dei limiti di legge per lo scarico all'impianto chimico fisico e biologico SG31, l'impianto è dotato di una serie di sezioni di seguito descritte.

VASCHE E SERBATOI

Le acque piovane ricadenti nelle aree di impianto insieme ad alcuni scarichi di condensa e di caldaia, confluiscono nelle vasche D240, D241, D276 e D277. Dalle vasche, tramite le pompe G240A/B, G215 A/S, G247, G248 vengono rilanciate ai serbatoi di stoccaggio D710A/B/C/D.

I serbatoi D710 sono dotati di prelievi a varie quote per consentire la sedimentazione del fango e lo smaltimento per filtropressatura e per separare eventuale presenza di DCE.

Dai serbatoi di stoccaggio, eserciti in modo da favorire la decantazione dei solidi, le acque vengono rilanciate tramite le pompe G717A/S (per i D710A/B) e le G221A/B/S (per i D710C/D) alle colonne di strippaggio C202A/S.

STRIPPAGGIO

Per quanto riguarda le acque di processo in uscita dalle colonne di quench C201A/B/C (pari a circa $6\div 15$ m³/h), queste vengono inviate previa aggiunta di soda al 20% al D264 per una correzione del pH. Nel serbatoio D264, dotato di 3 setti separatori, avviene anche la decantazione del catalizzatore trascinato dai reattori che si deposita nel secondo scomparto.

L'acqua viene rilanciata tramite le pompe G230A/S dal serbatoio a una delle colonne C202 A/S per lo strippaggio dei composti clorurati.

Relativamente invece all'acqua proveniente dai serbatoi di stoccaggio, questa viene alimentata, dopo essere stata riscaldata in due scambiatori, l'E225 e l'E219 A o B, alla colonna C202 A o S dove avviene lo strippaggio dei composti clorurati eventualmente presenti nelle acque.

L'E225 è un recuperatore di calore che scalda l'acqua proveniente dai serbatoi D710C/D, o eventualmente D710A/B, utilizzando il calore dell'acqua strippata in uscita dalle colonne C202 A/S. Gli E219 A/B invece sono scambiatori a vapore che riscaldano l'acqua alla temperatura desiderata prima dell'ingresso in colonna.

Le colonne C202 A/S eliminano i composti clorurati dalle acque attraverso strippaggio con aria. Questi ultimi escono dalla testa delle colonne C202 A/S e insieme all'aria di strippaggio sono riciclati al sistema di condensazione dell'impianto di ossiclorurazione per poi proseguire insieme ai prodotti di ossiclorurazione. L'acqua strippata in uscita dal fondo di ciascuna

colonna viene prima raffreddata nello scambiatore E225 e poi inviata verso la sezione di filtrazione.

SERBATOIO POLMONE DI GUARDIA

Dopo lo scambiatore E225 l'acqua passa attraverso il serbatoio D266 nel quale ha un tempo di permanenza di un'ora circa. Il tempo di permanenza dell'acqua in questo serbatoio è tale per cui, nel caso ci sia un inquinamento di clorurati a valle delle colonne C202 A/S, il gascromatografo ARA216, in ingresso al serbatoio, segnala la presenza di clorurati prima che si siano inquinate anche le apparecchiature a valle del D266.

All'acqua in uscita dal D266 viene unito lo spurgo di fondo colonna C601 del termocombustore.

Il flusso complessivo passa attraverso lo scambiatore ad acqua mare, E224A/S (uno in marcia e l'altro come riserva), che ne abbassa la temperatura.

DEGASAGGIO E FILTRAZIONE

Dopo lo scambiatore E224 A/S il flusso acquoso viene inviato in un decantatore/degasatore verticale, D230, dove avviene una decantazione iniziale dei solidi.

La parte chiarificata viene prelevata da questo mediante uno sfioro laterale ed inviata nei due filtri a sabbia P216 A/B.

In questi due filtri dinamici, che possono essere eserciti in serie o in parallelo, viene eseguita una prima filtrazione su letto di sabbia con separazione di due flussi.

Con l'assetto in parallelo, che è il più frequente, non è utilizzato il serbatoio D252, con la rispettiva pompa di rilancio G218 A/S.

Il flusso sporco contenente i solidi filtrati viene chiarificato in un concentratore/flocculatore di fanghi D 253.

Il flusso pulito in uscita dai filtri a sabbia passa per un ulteriore serbatoio decantatore D702 da dove esce dall'alto e per caduta va nel serbatoio finale in vetroresina D251. Da qui viene prelevato a mezzo pompa (G216 A/B) e con regolazione di livello viene inviato agli apparecchi di microfiltrazione a cartucce P221 A/S. Il serbatoio D702 funziona da ulteriore decantatore.

MICROFILTRAZIONE (FILTRI PALL)

I filtri Pall provvedono alla separazione delle particelle più fini non trattenute dai filtri a sabbia.

Ciascuno dei filtri contiene 54 elementi filtranti a cartuccia che hanno la caratteristica di poter essere puliti mediante una procedura di controlavaggio con acqua e gas compresso. In uscita dai filtri Pall l'acqua va alla sezione di filtrazione a carboni attivi per l'eliminazione dell'Esaclorobenzene.

FILTRI A CARBONE ATTIVO

Il flusso attraversa 2 filtri a carbone attivo posti in parallelo e poi attraversa il terzo filtro in serie. L'acqua si accumula nel serbatoio atmosferico finale D268. Da qui l'acqua viene rilanciata tramite le pompe G236A/S, in controllo di livello, nella tubazione generale di fabbrica che raccoglie i flussi acquosi e li convoglia all'impianto di trattamento chimico/fisico/biologico centralizzato di stabilimento SG31.

Sempre dal D268 la pompa G269 può prelevare acqua per effettuare il controlavaggio dei filtri a carbone attivo.

2.1.6 Impianto pilota

L'impianto pilota permette la simulazione e lo studio del processo di ossiclurazione a letto fisso, secondo la tecnologia INEOS Vinyls, che porta alla produzione di 1,2-Dicloroetano (DCE) per reazione continua in fase gas tra HCl, O₂, C₂H₄, in presenza di un catalizzatore a base di CuCl₂ supportato su allumina.

La reazione, condotta ad una temperatura di circa 270°C e ad una pressione di 3-6 bar, è globalmente esotermica ed è controllata mediante asporto di calore con produzione di vapore.

Lo studio del processo è imperniato sull'analisi del profilo di temperatura presente lungo il letto catalitico e sull'analisi dei prodotti di reazione, in particolare sulla conversione dell' O₂ e della resa di C₂H₄ a DCE.

Questi fattori vengono analizzati e confrontati utilizzando diversi catalizzatori e diverse condizioni dei parametri operativi quali: la temperatura del fluido di raffreddamento, la temperatura d'ingresso dei reagenti, la pressione di esercizio, il tempo di contatto, la composizione dell'alimentazione.

Attualmente, l'impianto pilota ha la configurazione bistadio. Esso è composto da due reattori uguali lunghi 3600 mm e con un diametro esterno di 32 mm. Nel primo reattore (R910) viene alimentato tutto l'Etilene, sia quello destinato alla produzione di DCE che quello di riciclo, parte di HCl, parte di O₂ e N₂ per simulare i sottoprodotti del riciclo(CO, CO₂, etc.). Nel secondo reattore (R921) viene alimentato il flusso di uscita da R910 con l'HCl e l'O₂ rimanenti. L'Acido Cloridrico e l'Ossigeno vengono premiscelati assieme.

I reagenti vengono alimentati in fase gas e riscaldati con scambiatori di calore.

L'impianto è costituito dalle seguenti sezioni:

- Zona preriscaldamento gas

I gas di alimentazione, C₂H₄, HCl e N₂ sono riscaldati fino a 180°C prima del loro ingresso in reazione, con lo scambiatore a tubi incamiciati E900.

- Zona miscelazione e reazione

I reagenti vengono miscelati prima del loro ingresso nei reattori. La fase critica è la miscelazione tra C₂H₄ e O₂, per cui inizialmente si premiscelano i gas non critici (C₂H₄, HCl e N₂) e successivamente a questa miscela così diluita si aggiunge l'O₂ mediante i miscelatori H900 e H920. I rapporti fra l'ossigeno e l'etilene nella miscela sono tali da mantenerla sempre al di fuori dei limiti di esplosività. I miscelatori H900 e H920 sono costruiti per garantire una veloce miscelazione che eviti il formarsi di punti critici. I gas preriscaldati e miscelati entrano nei reattori R910 e R921, ove avviene la reazione. Il calore di reazione viene sottratto facendo circolare, per effetto naturale, acqua nella camicia e vaporizzandola nello steam drum D901 e D941. La composizione e la temperatura della miscela in uscita dal secondo reattore sono tali che il suo sfiato può essere inviato al termocombustore dell'impianto DCE/CVM.

2.1.7 Servizi ed utilities

I fluidi di servizio previsti nell'impianto DCE/CVM sono:

- ? Vapore (5/12/18 ate)
- ? Acqua demi
- ? Acqua industriale
- ? Acqua di emergenza / antincendio
- ? Acqua semipotabile
- ? Acqua mare
- ? Metano
- ? Soda in soluzione al 22%
- ? Azoto
- ? Aria strumenti e servizi
- ? Altri fluidi ad uso discontinuo (es. antisporcanti ed anticorrosivi)

2.2 Produzione PVC/S

L'impianto PVC è organizzato su due linee di produzione (linea "A" e linea "B") ed ognuna di queste può essere suddivisa nelle seguenti sezioni:

- Polimerizzazione: composta da 6 autoclavi da 45 m³ in acciaio al carbonio vetrificato e da un autoclave da 80 m³ in acciaio inox equipaggiata con un condensatore per il CVM gas;
- Strippaggio torbida: composta da due serbatoi da 250 m³ per lo stoccaggio della torbida da strappare, una colonna di strippaggio a piatti forati e un serbatoio della torbida strippata da 50 m³;
- Essiccamento: composta da due centrifughe, una linea di essiccamento a due stadi; flash e tamburo rotante;
- Stoccaggio prodotto finito: 3 silos da 250 m³ dedicati esclusivamente alla linea A, 3 silos da 250 m³ dedicati esclusivamente alla linea B e altri 8 silos da 300 m³ che possono caricare prodotto da entrambe le linee.

Le due linee hanno in comune:

- la sezione stoccaggio e dosaggio materie prime, composta da diversi serbatoi e dissolutori per lo stoccaggio e la preparazione di tutti gli additivi necessari alla polimerizzazione;
- la sezione recupero CVM;
- i servizi di linea: vapore, acqua demi e industriale, metano, azoto, aria; gruppo frigorifero per l'acqua demi di iniezione.

2.2.1 Polimerizzazione

Ogni linea di produzione è costituita da 7 reattori (autoclavi) di cui: 6 smaltati con capacità di 45 m³ e 1 in acciaio inox con capacità di 80 m³ attrezzato con un condensatore sul cielo che permette una migliore e più sicura conduzione della reazione.

Ogni reattore è dotato di agitatore e di un circuito di raffreddamento per l'asporto del calore di reazione, in quanto la reazione di polimerizzazione del CVM è esotermica e la temperatura deve essere mantenuta costante.

I reattori smaltati necessitano dell'iniezione di acqua fredda direttamente nella massa che sta reagendo, al fine di ridurre la temperatura. Questo comporta l'utilizzo di un gruppo frigo che invece il reattore in acciaio non necessita.

La polimerizzazione avviene disperdendo in acqua il CVM con l'aiuto dei sospendenti e dell'agitazione; e la reazione viene innescata da iniziatori perossidici.

L'iniziatore più utilizzato, denominato "in-situ", si forma in autoclave per reazione chimica a seguito del caricamento di tre sostanze distinte: l'Acqua Ossigenata, la Soda Caustica e l'Etilcloroformiato (ECF).

Il CVM viene caricato sulle autoclavi tramite un sistema di misuratori di portata direttamente inseriti sulla linea di trasferimento del monomero dalle sfere di stoccaggio all'impianto produttivo.

Terminato il carico, l'autoclave viene riscaldata alla temperatura di reazione tramite l'iniezione diretta di vapore a 18 at dal fondo. Durante la polimerizzazione si inietta acqua demineralizzata direttamente in autoclave.

La reazione si conclude quando il monomero non è più disponibile nella fase liquida. Questo provoca un progressivo abbassamento di pressione.

La conversione della reazione di aggira intorno all'85%.

Il monomero non reagito viene degasato per essere successivamente ricompresso e liquefatto nella sezione recupero.

A fine reazione si ottengono delle particelle di PVC del diametro medio di 100÷180 micron disperse in acqua. La sospensione, che assume il nome di slurry o torbida, viene scaricata con una pompa e inviata allo stoccaggio.

I reattori vengono quindi lavati in automatico e trattati con una soluzione antisporcante.

2.2.2 Strippaggio torbida

STOCCAGGIO TORBIDA

Lo stoccaggio della torbida è costituito da 4 serbatoi agitati (D25501 A/B, C/D), due per ciascuna linea.

Il CVM gas che si libera da questi serbatoi viene recuperato a gasometro. I serbatoi fungono da polmoni intermedi tra la zona a funzionamento discontinuo di polimerizzazione e quello continuo, che inizia con la sezione strippaggio.

STRIPPAGGIO TORBIDA

Ogni serbatoio alimenta la propria colonna di strippaggio C740/750 dopo un preriscaldamento dello slurry tramite lo scambiatore E742/752. La colonna di strippaggio viene alimentata dal fondo con il vapore e dalla testa, in controcorrente, con lo slurry. Dalla testa della colonna escono CVM gas e vapore d'acqua.

Il vapore d'acqua viene condensato in un condensatore E740/750 e raccolto in un separatore di fase D740/750 per essere poi riflussato alla testa della colonna, mentre il CVM viene recuperato a gasometro.

Lo slurry strippato va nei serbatoi D25502 A/B (uno per la linea come le colonne) che alimentano la propria linea di essiccamento (centrifughe), dopo essere stato ulteriormente raffreddato (scambiatore E741/751).

2.2.3 Essiccamento

1° STADIO DI ESSICCAMENTO

Ogni linea di essiccamento è dotata di due centrifughe (P25502 A/B, C/D) nelle quali entra lo slurry, con un contenuto medio di polimero di PVC del 30%; il centrifugato, con un contenuto di umidità del 20-30 %, e le acque madri in uscita vanno al miscelatore delle acque reflue D25605, per poi essere inviate all'impianto di trattamento acque centralizzato del sito petrolchimico (in particolare per il trattamento di COD e dei solidi sospesi residui). Le due centrifughe alimentano il flash-dryer (1° stadio di essiccamento) P25505 A/B.

Il 1° stadio di essiccamento comprende il flash-dryer e la relativa sezione di setacciatura. Il flash-dryer è una tubazione che viene percorsa dalla resina trasportata dall'aria calda.

Alla fine del flash, il prodotto viene separato dall'aria da cicloni di abbattimento (P25506 A/B) e raccolto nella tramoggia D25503 A/B.

Avviene poi la setacciatura su setacci a rete: il prodotto che passa attraverso la rete dei setacci va ad alimentare il tamburo rotante P25511 A/B, mentre il sopravelo, chiamato over-size, viene rissetacciato e insaccato a parte in un "big-bag".

2° STADIO ESSICCAMENTO

Comprende l'essiccatore a tamburo rotante e relativa sezione di setacciatura.

All'uscita dal tamburo, il prodotto viene separato dall'aria da cicloni di abbattimento P25512 A/B.

Avviene poi la rissetacciatura per separare qualche eventuale agglomerato formatosi nel tamburo. Il prodotto finito alimenta la pera di lancio e viene inviato ai 14 silos di stoccaggio D25507 A÷R.

ABBATTIMENTO POLVERI

I ventilatori del 1° stadio P25507 A/B e del 2° stadio P25513 A/B inviano l'aria alla base del camino di abbattimento dove viene ripresa dal ventilatore dell'abbattitore polveri P25542 A/B.

A monte del ventilatore uno spruzzatore ad acqua industriale bagna la polvere sospesa nell'aria, che viene poi separata nell'abbattitore P25541 A/B.

La torbida che si ottiene all'interno dell'abbattitore viene inviata ad una centrifuga tipo decanter. Il solido umido viene raccolto, mentre l'acqua viene inviata al serbatoio delle acque reflue D25605. L'aria depurata ritorna nella parte superiore del camino per essere espulsa all'atmosfera.

STOCCAGGIO PRODOTTO

Lo stoccaggio del prodotto viene effettuato in 14 silos (D25507-A÷R) di reparto da cui il prodotto viene caricato direttamente su automezzi oppure inviato con autosilos al reparto CV7 dove viene opportunamente confezionato e successivamente spedito ai clienti. Una parte del PVC prodotto viene inviato all'impianto CV27 (del gruppo INEOS Compounds) che produce granuli di PVC plastificato e rigido.

L'insilamento del PVC nei 14 silos di reparto e negli 11 silos del reparto CV7 avviene pneumaticamente; gli sfiati derivanti dalle operazioni di caricamento dei silos sono immessi all'atmosfera previo passaggio in filtri per l'abbattimento delle polveri.

RACCOLTA DELLE ACQUE REFLUE

Il miscelatore delle acque reflue raccoglie le acque provenienti dalla zona autoclavi, dai serbatoi torbida, dalla colonna di strippaggio acque, le acque della polimerizzazione che si separano durante la centrifugazione, le acque dell'abbattimento polveri e le acque da aree segregate di impianto.

Dal miscelatore le acque vengono inviate tramite pompa alla vasca "baricentrica" e successivamente all'impianto di trattamento centralizzato del sito petrolchimico.

2.2.4 Servizi

RECUPERO MONOMERO

La sezione è composta da due abbattitori di schiume trascinate durante il degasaggio, un gasometro, 4 compressori ad anello liquido, 3 linee di condensazione, 2 serbatoi di stoccaggio per il monomero recuperato, una sezione per recupero del monomero non liquefatto tramite DOP (Diottilftalato) costituita da una colonna di assorbimento, una di strippaggio e un compressore da vuoto per l'invio del CVM a gasometro.

A fine reazione circa il 15% del CVM non ha reagito e viene recuperato dal degasaggio dei reattori R24101 A-S, dai serbatoi di stoccaggio D25501 A-D e dalle colonne di strippaggio torbida C25740/750 viene inviato al gasometro D24113.

Durante il degasaggio il reattore viene messo in comunicazione con un serbatoio D24107 A/B che ha la funzione di abbattere il PVC, trascinato dal CVM. Allo scopo viene utilizzata acqua demineralizzata.

Prima di essere inviato al gasometro, il CVM gas passa attraverso i filtri P24106 A/B/C.

Dal gasometro il CVM viene prima compresso (P24121-D/E/F/G) e poi condensato (E24104-A/B/C ed E24105-A/B/C), i primi raffreddati da acqua industriale, i secondi ad acqua proveniente dal gruppo frigorifero P24131/1.

Il monomero liquefatto viene stoccato nei serbatoi D24118 A/B e successivamente caricato direttamente in autoclave.

Non tutto il monomero viene condensato, in quanto una parte viene trascinata dagli inerti (azoto, argon, CO, CO₂ e O₂).

Tale CVM viene recuperato tramite un processo di assorbimento in DOP (Diottilftalato) nella colonna C760 e viene successivamente strippato nella colonna C770. Il DOP dopo lo strippaggio viene riciclato nella C760.

Gli inerti escono dalla testa di C760 e sono inviati al termocombustore installato presso l'impianto CV22/23, mentre il CVM viene recuperato dalla testa di C770 e inviato a gasometro.

STOCCAGGIO ACQUA DEMINERALIZZATA

L'acqua demineralizzata viene prodotta dal reparto SA9 all'interno dello sito petrolchimico e viene stoccata presso l'impianto PVC in serbatoi distinti a seconda dell'utilizzo a cui è destinata.

L'acqua di carico ai reattori è stoccata nei serbatoi D24101 e D24109; l'acqua di lavaggio è stoccata nel D24117; l'acqua di iniezione ai reattori e delle tenute degli agitatori (raffreddata da un gruppo frigo da 800000 Frig/h) viene stoccata nel serbatoio D24106.

STOCCAGGIO SOSPENDENTI

Gli agenti sospendenti forniti liquidi vengono stoccati nei rispettivi serbatoi. Gli agenti sospendenti forniti solidi, vengono dispersi in acqua in appositi solutori, muniti di camicia per il riscaldamento e raffreddamento delle soluzioni con vapore od acqua.

I sospendenti vengono usati in polimerizzazione per il controllo della granulometria e della morfologia delle resine di PVC.

STOCCAGGIO CATALIZZATORI

Il catalizzatore solido (Lauroilperossido e Perossidicarbonato di di(4-terz-butilcicloesile)) è stoccato in un apposito deposito costruito con muri antiscoppio in cemento armato con rivestimento interno ignifugo.

La copertura è in materiale non infiammabile di tipo leggero per permettere il suo completo scoperchiamento.

E' formato da due locali distinti ad accesso indipendente, ognuno destinato ad un perossido. La ventilazione dei locali è garantita da aperture poste nella parete inferiore e superiore di ogni locale. Il deposito si trova all'interno di un terrapieno avente due accessi, uno per ogni locale, a forma di tunnel, con larghezza di 1,78 m.

Il catalizzatore particolare, denominato X17 (Etilperossidicarbonato) viene formato direttamente all'interno di ogni reattore di polimerizzazione facendo reagire Soda Caustica, Acqua Ossigenata ed Etilcloroformiato (ECF). Le tre materie prime per la formazione del catalizzatore vengono stoccate in appositi serbatoi: l'ECF in D24801, l'Acqua Ossigenata in D24804 e la soluzione di idrossido di sodio in D24802.

GRUPPO FRIGO

L'impianto è dotato di un gruppo frigo della capacità di 800000 Frig/h, che raffredda l'acqua demineralizzata utilizzata per l'iniezione diretta all'interno dei reattori durante la reazione di polimerizzazione.

STRIPPAGGIO ACQUE REFLUE

Tutte le acque provenienti dal gasometro, dal trattamento antisporcante, dal lavaggio e bonifica reattori, dalla pulizia delle colonne di strippaggio torbida e, in caso di necessità, anche le acque da aree segregate di impianto vengono inviate ad un serbatoio di raccolta D25780 per poi essere preriscaldate nello scambiatore E 25782 prima di essere inviate nella colonna di strippaggio C25780. L'acqua dal fondo colonna dopo aver ceduto calore al flusso di alimentazione viene inviata al serbatoio delle acque reflue D25605.

I vapori di testa colonna vengono condensati nel condensatore E25780 e riciclati in D25780.

Il CVM recuperato è inviato al gasometro.

UTILITIES

Fanno parte della sezione “servizi” anche tutte le apparecchiature per il controllo e la misura del vapore 5 e 18 ate, fuel gas, acqua industriale di fiume e di torre, aria compressa, azoto, acqua demineralizzata ed energia elettrica.

IMPIANTI DI ABBATTIMENTO EFFLUENTI GASSOSI

Oltre a quanto presentato nei paragrafi precedenti, di seguito si intende presentare un quadro esaustivo dei sistemi di ammortamento degli effluenti gassosi dell'impianto CV 24/25.

Gli sfiati clorurati generati nell'impianto PVC (principalmente effluenti provenienti dalla sezione di condensazione del CVM di recupero, dalle valvole di sicurezza e da operazioni di bonifica) vengono raccolti in apposito collettore ed inviati a trattamento nel termocombustore ubicato presso l'impianto DCE/CVM. Detto collettore raccoglie anche i gas provenienti da eventuali sfiati di polmonazione dei serbatoi e dalle valvole di sicurezza del Parco Serbatoi Ovest (PSO).

Gli sfiati che in fase di emergenza superano la capacità del termocombustore, determinano la rottura della guardia idraulica e quindi l'invio al camino E28.

L'abbattimento delle polveri di PVC contenute negli effluenti gassosi è effettuato mediante l'utilizzo dei seguenti sistemi di trattamento:

- Filtri a maniche installati a monte dei punti di emissione relativi agli sfiati dei 14 silos di stoccaggio del PVC (D25507- A÷R) dell'impianto PVC e degli 11 dell'impianto CV7 (D1 A/B/C, D1/D2, D2 A/B/C/D/E/F) ; tali filtri sono costituiti da materiale poroso che permette di trattenere le particelle di PVC contenute nei flussi di aria derivanti dalle operazioni pneumatiche di trasferimento in silos del prodotto; l'efficienza di tale sistema di abbattimento polveri viene garantita, oltre che da controlli diretti, anche attraverso un allarme di malfunzionamento del filtro posto a sala quadri. Appositi ventilatori provvedono ad aspirare l'aria in eccesso dai sili che, dopo passaggio nel suddetto sistema di trattamento, viene emessa in atmosfera (punti di emissione: E27 A/B/C, E80, E66 A/B/C, E67 A/B/C, E68 A/B/C, E69 – inattivo, E71).
- Scubber ad umido per l'abbattimento di polveri di PVC contenute nell'aria derivante dalle fasi di essiccamento: l'aria in uscita dai cicloni del 1° e 2° stadio di essiccamento trascina una certa quantità di polveri PVC, la quale viene abbattuta all'interno di “Dynamic Gas Scrubber” mediante acqua alimentata da una pompa centrifuga e dall'azione meccanica del ventilatore, prima di essere emessa dai camini E24-E25. I ventilatori del 1° e del 2° stadio di essiccamento inviano il flusso di aria da trattare alla base dell'abbattitore (P25541 A/B), previo spruzzamento del flusso con acqua

industriale grazie ad ugelli nebulizzatori; la torbida che si forma all'interno dell'abbattitore viene inviata ad una centrifuga di tipo decanter (il solido umido viene raccolto, mentre l'acqua inviata a trattamento); l'aria depurata fuoriesce dalla parte superiore dell'abbattitore per poi essere inviata ai punti di emissione E24 ed E25. La performance degli scrubbers è garantita dall'elevata potenza di contatto grazie alla contemporanea azione meccanica del ventilatore e di un ugello installato in aspirazione.

- Cicloni per l'abbattimento di polveri presenti nello sfiato del sistema di recupero dell'over-size (sopravelo), derivante dalle operazioni setacciatura a valle del flash-drier (fase di essiccamento): tali sistemi di abbattimento, che sfruttano le forze centrifughe di un doppio vortice creato nella camera conica all'interno del corpo del ciclone, operano in maniera efficiente soprattutto per le particelle più grossolane; ciascuna linea è provvista di un proprio ciclone, mentre uno unico provvede all'abbattimento finale, prima dell'immissione del flusso depurato in atmosfera attraverso il punto di emissione E26.

E' inoltre presente una colonna di abbattimento a soda per il trattamento degli sfiati del serbatoio di stoccaggio dell'Etilcloroformiato; il funzionamento di tale sistema di abbattimento viene verificato mediante il controllo sia delle perdite di carico testa-fondo colonna, sia del valore di pH della soda (liquido neutralizzante) che viene effettuato in continuo con allarme sulle pompe di ricircolazione della soda stessa .

3 SICUREZZA DELL'IMPIANTO

Lo stabilimento INEOS Vinyls di Porto Marghera, all'interno del quale sono inseriti gli impianti oggetto della presente 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; in particolare esso è soggetto alla presentazione della Notifica ed alla redazione del Rapporto di Sicurezza.

Le principali misure di prevenzione e protezione attuate negli impianti oggetto della presente Domanda di AIA sono descritte di seguito.

Per una descrizione delle misure di prevenzione e protezione degli incidenti degli impianti in oggetto si rimanda alla relazione tecnica "Analisi di rischio" di cui all'Allegato D.11.

MISURE TECNICHE

Gli impianti di produzione sono stati progettati e costruiti secondo norme standard con l'impiego di materiali di alta qualità.

Le apparecchiature sono state sovradimensionate al fine di disporre di sensibili sovrappessori di corrosione; le frangiture, sia su apparecchi che su tubazioni sono state ridotte al minimo.

Si sono inoltre utilizzati dispositivi telecomandati di sezionamento rapido e blocchi automatici su apparecchi e tubazioni critiche, allo scopo di minimizzare eventuali rilasci.

Gli impianti sono gestiti da sala controllo centralizzata che utilizza sistemi di comando a distanza per le principali manovre che coinvolgono sostanze pericolose.

Gli impianti sono inoltre dotati di sistema di rilevamento di esplosività ai serbatoi contenenti più sostanze pericolose (CVM e ECF), di mezzi antincendio fissi e mobili di emergenza dello stabilimento, di barriera di vapore automatica ai forni di cracking e di rete di rilevatori fissa per l'individuazioni di vapori CVM/DCE in ambiente e di ECF in prossimità del suo stoccaggio.

Tutti i serbatoi contenenti sostanze pericolose sono dotati di idonei bacini di contenimento ed indicatore di allarme di massimo livelli in sala controllo

I serbatoi di CVM sono inoltre dotati di impianto di raffreddamento ad acqua.

MISURE PROCEDURALI

Dal punto di vista operativo sono adottate le seguenti misure:

- la esecuzione puntuale dei dettagliati programmi di manutenzione e di ispezione;
- il controllo periodico delle tubazioni ed organi di giunzione interessate da prodotti infiammabili o tossici;
- la verifica programmata di tutti i sistemi di sicurezza e di blocco;

- la rigorosa applicazione delle procedure applicative e di sicurezza, che considerano anche le manovre da eseguire in caso di scostamenti anomali dei parametri di processo per la prevenzione dei rischi associati all'errore umano;
- l'aggiornamento professionale del personale che opera in impianto.