

API Raffineria di Ancona S.p.A.								
FOSTER WHEELER ITALIANA Srl								
PROJECT : PRESA D'ACQUA DI MARE PER CENTRALE DA 580 MW								
JOB	DOCUMENT /SPEC/STD.	REV.	DATE	PAG.	ELAB.	CONTR.	APPROV.	
6.03.006-038-01 ORD. FWI	038.01-RP-Z-001	0/2	19.03.2010	1/	JEA MMR	GPE	MMR	

<2> Emesso per consegna

INTEGRAZIONI CONCERNENTI LE MODALITÀ DI PREPARAZIONE DEL BLOSSIDO DI CLORO

Indice degli argomenti trattati

1	Descrizione delle modalità di preparazione del Biossido di cloro.	2
2	Gestione di eventuale presenza di cloro residuo da distruggere	6
3	Descrizione del sistema di stoccaggio dei reagenti utilizzati per la formazione del biossido di cloro.....	7
4	Eventuale rilevatore del biossido di cloro in aria;.....	9
5	Contromisure per evitare possibili accumuli di biossido di cloro.....	9

API Raffineria di Ancona S.p.A.								
FOSTER WHEELER ITALIANA Srl								
PROJECT : PRESA D'ACQUA DI MARE PER CENTRALE DA 580 MW								
JOB	DOCUMENT /SPEC/STD.	REV.	DATE	PAG.	ELAB.	CONTR.	APPROV.	
6.03.006-038-01 ORD. FWI	038.01-RP-Z-001	0/2	19.03.2010	1/	JEA MMR	GPE	MMR	

<2> Emesso per consegna

1 Descrizione delle modalità di preparazione del Biossido di cloro

Il biossido di cloro viene generato per reazione tra clorito di sodio (NaClO_2) e acido cloridrico (HCl) secondo la seguente reazione:



Anche nello stabilimento di API Falconara, come normalmente avviene negli impianti di grossa capacità, i reagenti utilizzati sono: NaClO_2 al 25% e HCl al 32%.

Le quantità necessarie di reagenti per generare 1 kg di ClO_2 sono, rispettivamente:

- NaClO_2 25% 7,32 kg
- HCl 32% 5 kg
- H_2O dolce 18 kg (in si tratta di acqua di rete ovvero demineralizzata)

Il sistema di produzione del biossido è chiaramente illustrato nello schema di processo seguente (Figura 1): come si vede i reagenti entrano nel reattore R-PP-3001 (2-3) attraversando prima una valvola speciale a tre vie (CHLOROMATIC) che regola le quantità dei reagenti inclusa l'acqua di diluizione. Le linee di reazione per la quantità di biossido richiesta, sono tre più una di riserva: la terza linea potrà funzionare a portata ridotta; ciascun reattore dispone di una propria valvola a tre vie.

La reazione avviene in una camera di miscelazione (R-PP-3001) dove i due reagenti e l'acqua di diluizione vengono aspirati dal vuoto creato da un eiettore; tale eiettore è alimentato da acqua mare motrice: con il sistema in controllo automatico del dosaggio, i reagenti passano nella valvola motorizzata (CHLOROMATIC) dotata di tre sedi i cui otturatori sono dimensionati in modo da assicurare un rapporto ottimale dei reagenti. L'attuatore posto sul corpo della valvola è comandato dall'unità elettronica Biochem, che regola la produzione in funzione o della portata dell'acqua da trattare della presa, o dal segnale proveniente dalla presenza residua in uscita di biossido di cloro.

In uscita dalla camera di miscelazione (detta torre di generazione) la sostanza presenta una concentrazione pari al 2.5%;

Dalla "torre di generazione", il liquido contenente il biossido di cloro entra nell'orifizio sistemato nella gola dell'eiettore EJ 3001 e viene trasportato dalla corrente di acqua mare di trasporto subendo un'ulteriore diluizione dal 2,5% allo 0,1-0,2 %; a questo punto la soluzione è inviata alla zona di utilizzo (campana di aspirazione acqua mare di raffreddamento).

I passaggi del processo di formazione del biossido di cloro sopra indicati, in realtà avvengono all'interno di una cabina che contiene sia il reattore R-PP-3001, che i circuiti di collegamento, la valvola a tre vie e l'eiettore EJ 3001

La figura 2 (gentilmente fornita da Severn Trent) mostra un esempio di cabina, che presenta sul fronte anche tre indicatori di portata (FLUSSIMETRI) con valvole di regolazione e lo strumento

API Raffineria di Ancona S.p.A.								
FOSTER WHEELER ITALIANA Srl								
PROJECT : PRESA D'ACQUA DI MARE PER CENTRALE DA 580 MW								
JOB	DOCUMENT /SPEC/STD.	REV.	DATE	PAG.	ELAB.	CONTR.	APPROV.	
6.03.006-038-01 ORD. FWI	038.01-RP-Z-001	0/2	19.03.2010	1/	JEA MMR	GPE	MMR	

<2> Emesso per consegna

elettronico (BIOCHEM) in grado di ricevere segnali relativi alle portate di acqua e biossido in ingresso all'impianto di presa, o da analizzatori continui di biossido presenti sia sulla vasca di scarico sia sulla baia di ingresso al bacino pompe di raffreddamento.

L'impianto di dosaggio è normalmente dotato di un PLC che può elaborare un segnale, mediato opportunamente tra le varie misure ricevute dal sistema, al fine di regolare le valvole a tre vie, quindi il dosaggio del biossido, in automatico.

Nel tipo di impianto presentato, si può affermare che esistano almeno due ordini di sicurezza nel funzionamento:

- La torre di generazione opera sotto vuoto e sono pertanto impossibili fughe di prodotto o accumulo di sacche di ClO₂ gassoso nella torre.
- Il biossido prodotto viene inviato direttamente all'utilizzo senza stazionare in serbatoi di accumulo; sono quindi eliminati rischi di perdite di prodotto e fenomeni di sovrappressione.

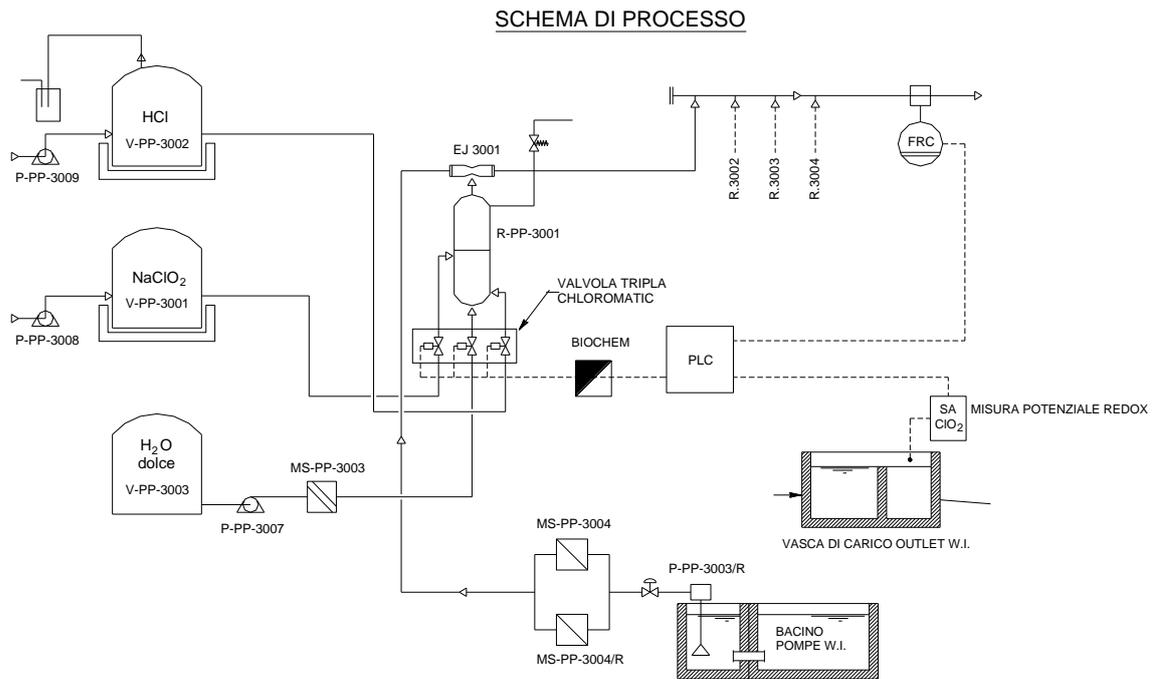
Il sistema di controllo con la valvola CHLOROMATIC è in grado di ricevere tramite il microprocessore PLC il segnale di portata corrente di biossido in entrata alla presa e di biossido residuo, e di ottimizzare il dosaggio in base a questi dati, risultando un sistema automatico di controllo intelligente e flessibile adatto a qualsiasi applicazione.

Si tratta quindi di un sistema senza rischi per l'uomo e per l'ambiente.

+

API Raffineria di Ancona S.p.A.								
FOSTER WHEELER ITALIANA Srl								
PROJECT : PRESA D'ACQUA DI MARE PER CENTRALE DA 580 MW								
JOB	DOCUMENT /SPEC/STD.	REV.	DATE	PAG.	ELAB.	CONTR.	APPROV.	
6.03.006-038-01 ORD. FWI	038.01-RP-Z-001	0/2	19.03.2010	1/	JEA MMR	GPE	MMR	

<2> Emesso per consegna



PRESA ACQUA DI MARE - CCGT 580 MWe - API
IMPIANTO PRODUZIONE E ALIMENTAZIONE BISSIDO DI CLORO (ClO₂)

Figura 1: Schema del sistema di produzione del biossido di cloro

API Raffineria di Ancona S.p.A.								
FOSTER WHEELER ITALIANA Srl								
PROJECT : PRESA D'ACQUA DI MARE PER CENTRALE DA 580 MW								
JOB	DOCUMENT /SPEC/STD.	REV.	DATE	PAG.	ELAB.	CONTR.	APPROV.	
6.03.006-038-01 ORD. FWI	038.01-RP-Z-001	0/2	19.03.2010	1/	JEA MMR	GPE	MMR	

<2> Emesso per consegna

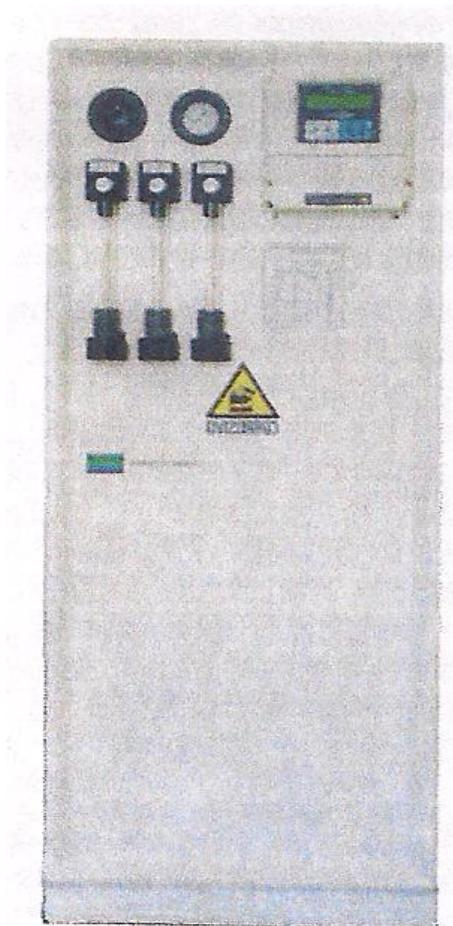


Figura 2: Esempio di Cabina contenente il sistema di produzione del Biossido di cloro.

API Raffineria di Ancona S.p.A.								
FOSTER WHEELER ITALIANA Srl								
PROJECT : PRESA D'ACQUA DI MARE PER CENTRALE DA 580 MW								
JOB	DOCUMENT /SPEC/STD.	REV.	DATE	PAG.	ELAB.	CONTR.	APPROV.	
6.03.006-038-01 ORD. FWI	038.01-RP-Z-001	0/2	19.03.2010	1/	JEA MMR	GPE	MMR	

<2> Emesso per consegna

2 Gestione di eventuale presenza di cloro residuo da distruggere

Il biossido di cloro quando viene dosato nell'acqua reagisce con le sostanze organiche e non, presenti nell'acqua e si trasforma in sottoprodotti di disinfezione; normalmente nell'acqua di mare da luogo più facilmente alla formazione di ioni clorito e cloruro. Una piccola parte può rimanere presente come biossido di cloro, ma solamente se si effettuano dosaggi al di sopra della domanda dell'acqua.

Non ci risulta necessario dover neutralizzare cloro residuo allo scarico, perché nei sottoprodotti di disinfezione, parte di biossido di cloro può essere presente, ma, grazie al sistema di controllo descritto al punto precedente, in quantità trascurabili.

Si fa presente che da più di dieci anni il biossido di cloro viene utilizzato nella laguna di Venezia negli impianti di raffreddamento del petrolchimico e delle centrali dove esiste una legge regionale che impedisce l'utilizzazione del Cl₂ e dell'ipoclorito e prescrive **zero cloro residuo allo scarico** (Decreto Ministeriale 9 Febbraio 1999 - Carichi massimi di inquinanti nella laguna di Venezia – Testo consolidato, Nota 3).

Si fa inoltre presente che la gestione del dosaggio è molto importante perché può essere effettuato in continuo o in discontinuo. In continuo permette di mantenere dosaggi più bassi ma necessita il monitoraggio continuo e aumenta il consumo dei reagenti e dei costi.

In discontinuo il trattamento può essere effettuato per 1 o 2 ore al giorno ma a dosaggi più alti da 0,4 ppm a 0,8 -1 ppm, dosaggi che riescono a eliminare il fouling creatosi, nel tempo in cui non si è alimentato il disincrostante :questa tipologia di alimentazione del biossido rende potenzialmente minore la possibilità di avere surplus residui di cloro.

La stessa definizione dell'effettivo dosaggio del prodotto, in condizioni standard, potrà essere effettuata solo dopo la fase di avviamento della Centrale a Ciclo Combinato, mediante successivi adattamenti sulla base delle misurazioni in continuo di biossido residuo con potenziale redox nella vasca finale di scarico.

API Raffineria di Ancona S.p.A.								
FOSTER WHEELER ITALIANA Srl								
PROJECT : PRESA D'ACQUA DI MARE PER CENTRALE DA 580 MW								
JOB	DOCUMENT /SPEC/STD.	REV.	DATE	PAG.	ELAB.	CONTR.	APPROV.	
6.03.006-038-01 ORD. FWI	038.01-RP-Z-001	0/2	19.03.2010	1/	JEA MMR	GPE	MMR	

<2> Emesso per consegna

3 Descrizione del sistema di stoccaggio dei reagenti utilizzati per la formazione del biossido di cloro

Il sistema di stoccaggio dei reagenti è formato da due serbatoi: uno per l'acido e l'altro per il clorito dimensionati opportunamente in funzione della quantità di biossido prodotta.

Sulla base dei consumi riportati nel primo paragrafo sono stati dimensionati i serbatoi, come di seguito descritto.

Portate e dati di base

Portata acqua di raffreddamento : 59.000 m³/hr

Concentrazione biossido in ingresso presa : 0,4 mgr /l = 0,4 gr/m³

Sappiamo inoltre che per produrre 1 kg di biossido di cloro sono richiesti rispettivamente:

- NaClO₂ 25% 7,32 kg
- HCl 32% 5 kg
- H₂O dolce 18 kg

Calcoli delle dimensioni dei serbatoi

Quantitativo orario di Biossido di Cloro massimo ipotizzato: 0,4 gr/m³* 59.000 m³/hr = 23,6 kg/hr (Ipotesi cautelativa)

Quindi possiamo ottenere la domanda oraria di materie prime nel modo seguente:

Quantità in m³ di HCl al 32% = 23,6 kg/hr * 5 kg = 118 kg/hr di HCl

Quantità in m³ di NaClO₂ al 25% = 23,6 kg * 7,32 = 172 kg/hr di NaClO₂

Volendo stoccare materie prime sufficienti per 15 giorni otteniamo la seguente capacità di stoccaggio dei serbatoi:

Serbatoio HCl:

Volume= 118 kg/hr * 360 hr /1,16 =36,5 m³

Serbatoio NaClO₂

Volume= 172 kg/hr * 360 hr/1,20 = 51,8 m³

I due serbatoi devono essere installati all'interno di bacini di contenimento dimensionati al 110% della capacità del serbatoio e devono essere in cemento per il clorito e rivestiti o verniciati in materiale anti-acido per l'acido cloridrico.

Il materiale consigliato per i serbatoi è il PVC rivestito in vetroresina per l'HCl o il polietilene HDovero il GRP; i serbatoi devono inoltre essere dotati di:

- pompe di carico
- misuratori di livello
- passi d'uomo

API Raffineria di Ancona S.p.A.								
FOSTER WHEELER ITALIANA Srl								
PROJECT : PRESA D'ACQUA DI MARE PER CENTRALE DA 580 MW								
JOB	DOCUMENT /SPEC/STD.	REV.	DATE	PAG.	ELAB.	CONTR.	APPROV.	
6.03.006-038-01 ORD. FWI	038.01-RP-Z-001	0/2	19.03.2010	1/	JEA MMR	GPE	MMR	

<2> Emesso per consegna

- tubi di sfiato
- valvole manuali ed eventualmente automatiche
- per quanto riguarda il serbatoio dell'acido è necessario installare anche una guardia idraulica sullo sfiato per evitare emissioni di gas in atmosfera, nelle fasi di caricamento del serbatoio

La figura 3, tratta dal disegno di progetto di base 038.00-DX-A—011, fornisce una rappresentazione di come potrebbe essere organizzato l'impianto di produzione del biossido.

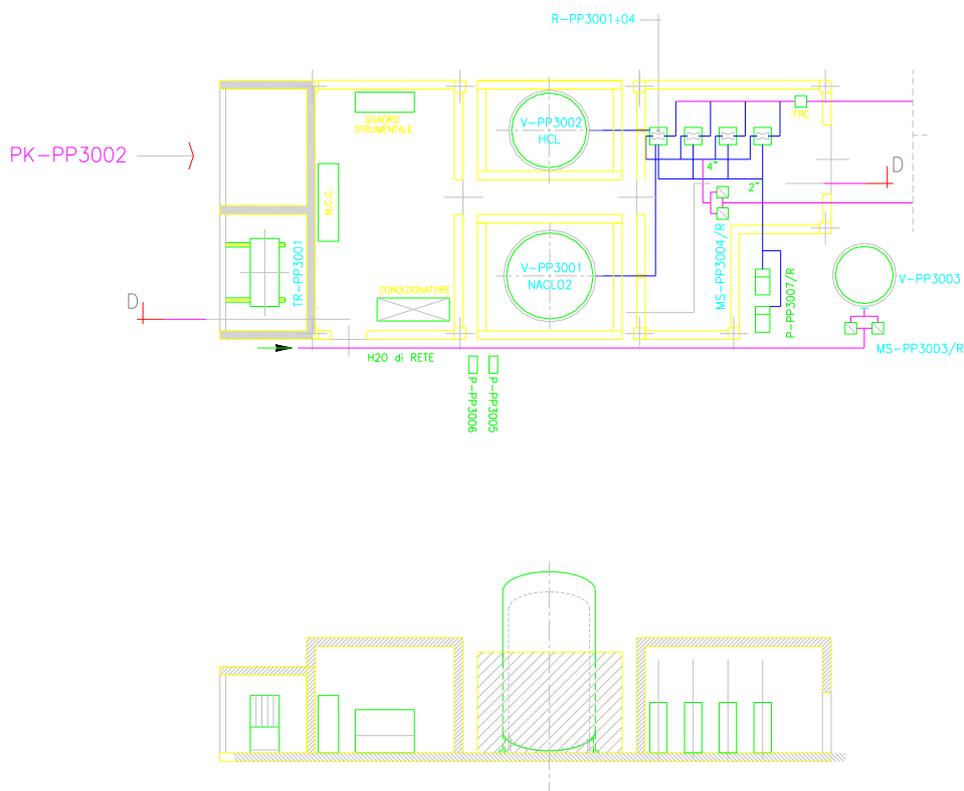


Figura 3: Organizzazione impianto di produzione biossido

API Raffineria di Ancona S.p.A.								
FOSTER WHEELER ITALIANA Srl								
PROJECT : PRESA D'ACQUA DI MARE PER CENTRALE DA 580 MW								
JOB	DOCUMENT /SPEC/STD.	REV.	DATE	PAG.	ELAB.	CONTR.	APPROV.	
6.03.006-038-01 ORD. FWI	038.01-RP-Z-001	0/2	19.03.2010	1/	JEA MMR	GPE	MMR	

<2> Emesso per consegna

4 Eventuale rilevatore del biossido di cloro in aria

Un rilevatore di presenza di gas ClO_2 è disponibile ed è prodotto da fornitori come la Severn Trent. Si tratta di una cella con membrana che lascia passare all'interno di una camera contenente un elettrolita, il Biossido di cloro in forma gassosa: la presenza del biossido aumenta la conducibilità dell'elettrolita e quindi può dare origine ad un segnale di allarme.

Questi rilevatori "bioxide Alert" vengono generalmente posti in prossimità dei torrini di reazione con un'aspirazione in basso (essendo il gas di densità superiore all'aria, l'accumulo eventuale avviene infatti in basso).

Questi rilevatori sono in grado di rilevare anche la presenza di vapori di cloro, quindi di solito ne viene sistemato uno in prossimità della guardia idraulica del serbatoio di deposito HCl. Considerate le raccomandazioni ICSC 0127 che illustrano le conseguenze di una esposizione al biossido (peraltro del tutto improbabile) per inalazione (tosse, mal di testa, nausea..) alla cute (arrossamento, dolore) ed agli occhi (arrossamento, dolore) è opportuno che nell'area in cui sono presenti le torri di generazione, siano sistemati per ciascun generatore un biossido alert con posizione in basso e con allarme ed eventuale attuatore di un getto con acqua nebulizzata.

Lo stesso accorgimento è opportuno se anche adottato alla base del serbatoio di HCl al 32% per estrema sicurezza.

5 Contromisure per evitare possibili accumuli solidi di clorito di sodio

Non v'è possibilità d'accumuli di clorito di sodio allo stato solido, dato che il prodotto è presente in impianto in soluzione acquosa al 25%.

Il trasferimento stesso del prodotto dall'autobotte al dedicato serbatoio d'impianto avverrà adottando tutte le misure precauzionali, quali la predisposizione di un attacco valvolato speciale dall'autobotte alla pompa di trasferimento, e misure di sicurezza tali da minimizzare i rischi connessi con un'eventuale fuoriuscita della soluzione in oggetto.