



Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare - Direzione Generale Valutazioni Ambientali

E.prot DVA - 2012 - 0027036 del 09/11/2012

Prot. n° 39 / DF / 2012

Al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare  
Direzione Generale per le Valutazioni Ambientali,  
Via Cristoforo Colombo 44  
00147 Roma  
c.a. Dott. Giuseppe Lo Presti

e p.c. Al direttore generale dell'ISPRA  
Via Vitaliano Brancati, 48  
00144 Roma

ARPA Sezione provinciale di Ferrara  
Servizio territoriale - Unità IPPC  
Via Bologna 534  
44124 Ferrara  
c.a. Ing. Barboni Luca

Al Comune di Ferrara Servizio Ambiente  
Via G. Marconi, 39  
44122 Ferrara  
c.a. Ing. Graldi Ivano

Al Presidente della Provincia di Ferrara  
L.go Castello, 1 C/O Castello Estense  
44121 Ferrara

Al Presidente Regione Emilia Romagna  
Piazzale Aldo Moro, 52  
40127 Bologna



**Oggetto: Comunicazioni relative all' Autorizzazione Integrata Ambientale di Yara Italia S.p.A. di Ferrara, prot. n° DVA-DEC-2012-0000259 dell'11 Giugno 2012.**

Con riferimento alla nota prot. DVA-2011-31502 del 19/12/2011 inviatoci da voi il 16 Ottobre 2012 che riporta i contenuti minimi per le istanze di modifica non sostanziale alle autorizzazioni integrate ambientali, si allega documentazione integrativa a quanto riportato nella precedente comunicazione inviatavi il 27 settembre 2012 (prot. n°16 / FDV / 2012) relativamente alle modifiche che si stanno progettando.

**Yara Italia S.p.A.**  
Stabilimento di Ferrara  
Piazzale privato G. Donegani 12 - 44100 FERRARA  
Tel. 0532 597319 Fax 0532 597307

**Sede legale:**  
Via Benigno Crespi 57 - 20159 MILANO  
Tel. 02 75416.1 Fax 02 75416.200

REG. IMPRESE e C.F. 01974300921  
P.IVA: 11843280154  
C.C.I.A.A. MI 1383867  
Cap. Soc. deliberato € 35.000.000,00



La descrizione delle modifiche progettate e gli effetti sull'ambiente per ciascuna modifica sono stati fatti integrando alcune delle schede e alcuni allegati consegnati per l'istanza di AIA. Di seguito i documenti aggiornati:

- Scheda A - rev. 3 di Ott. 2012 (aggiornata con il nuovo direttore di stabilimento, il corretto indirizzo della sede legale e i dati del nuovo referente IPPC);
- Scheda C - rev. 3 di Ott. 2012 (sintesi delle variazioni con temi ambientali relativi, benefici attesi e il cronoprogramma degli interventi);
- All. C.6 rev. 3 Ott. 2012 - Nuova relaz. Tecnica processi produttivi (aggiornamento della relazione con descrizione tecnica delle modifiche);
- Sez. 5.a rev. 3 di Ott. 2012 - Imp. Liq. CO<sub>2</sub> (schema a blocchi aggiornato dell'impianto di liq. CO<sub>2</sub>);



Le modifiche proposte non contemplano variazioni delle caratteristiche degli impianti di entità descritte all'all. VIII alla parte II del D.Lgs. 152/2006.

Nella documentazione integrativa vengono forniti tutti gli elementi necessari per ritenere non sostanziali tali modifiche in quanto non esistono effetti negativi significativi indotti ma effetti benefici.

Si allega anche in originale la quietanza del versamento della corrispondente tariffa istruttoria.

A disposizione per eventuali chiarimenti, si porgono i più distinti saluti.

Ferrara, 06 Novembre 2012

  
 **Yara Italia S.p.A.**  
Il Direttore  
**DANNY FRANCEUS**

**Yara Italia S.p.A.**  
Stabilimento di Ferrara  
Piazzale privato G. Donegani 12 - 44100 FERRARA  
Tel. 0532 597319 Fax 0532 597307

Sede legale:  
Via Benigno Crespi 57 - 20159 MILANO  
Tel. 02 75416.1 Fax 02 75416.200

REG. IMPRESE e C.F. 01974300921  
P.IVA: 11843280154  
C.C.I.A.A. MI 1383867  
Cap. Soc. deliberato € 35.000.000,00



sul C/C n.

871012

di Euro

\*2000,00

IMPORTO  
IN LETTERE

\*Duemila\*

INTESTATO A

TESORERIA PROVINCIALE STATO DI ROMA

CAUSALE

VERS. SOMMA DONATA CAPO 32 CER. ENTRATA 2592 ART. 20  
SPOLGIMENTO ISTANT. MOBIPICIA NON SOST. A/P YARA FERRARA

24/132 05 24-10-12 P 0048

VCYL 0159 €2.000,00\*

C/C 00000871012 €1,50\*

ESEGUITO DA

YARA ITALIA SPA

VIA - PIAZZA

P. LE PLU. G. DONEGANI 12

CAP. 44122

LOCALITÀ

FERRARA

POLO DELL'UFFICIO POSTALE

**SCHEDA A - INFORMAZIONI GENERALI**

<b>A.1</b>	<b>Identificazione dell'impianto</b>	<b>2</b>
<b>A.2</b>	<b>Altre informazioni</b>	<b>3</b>
<b>A.3</b>	<b>Informazioni sulle attività IPPC e non IPPC dell'impianto</b>	<b>4</b>
<b>A.4</b>	<b>Fasi dell'attività ed individuazione delle fasi rilevanti</b>	<b>8</b>
<b>A.5</b>	<b>Attività tecnicamente connesse</b>	<b>9</b>
<b>A.6</b>	<b>Autorizzazioni esistenti per impianto *</b>	<b>10</b>
<b>A.7</b>	<b>Quadro normativo attuale in termini di limiti alle emissioni</b>	<b>12</b>
<b>A.8</b>	<b>Inquadramento territoriale</b>	<b>16</b>
<b>A.9</b>	<b>Informazioni sui corpi recettori degli scarichi idrici</b>	<b>17</b>

**SCHEDA A INFORMAZIONI GENERALI**

In rosso gli aggiornamenti. Le schede e gli allegati contrassegnati (\*) riguardano solo impianti esistenti.

**A.1 Identificazione dell'impianto**Denominazione dell'impianto **IMPIANTO DI PRODUZIONE AMMONIACA E UREA**Indirizzo dello stabilimento **Piazzale Donegani 12 - Ferrara -**Sede legale **Via Benigno Crespi 57 - 20159 - Milano -**Recapiti telefonici **02 - 754161**

e-mail \_\_\_\_\_

**Gestore dell'impianto**Nome e cognome **Danny Franceus**Indirizzo **Piazzale Donegani 12 - 44122 - Ferrara -**Recapiti telefonici **0532 - 598636**e-mail **danny.franceus@yara.com****Referente IPPC**Nome e cognome **Matteo Ghelli**Indirizzo **Via Argine Sabato 249/F - 45039 - Stienta - Rovigo -**Recapiti telefonici **0532 - 598162**e-mail **matteo.ghelli@yara.com****Rappresentante legale**Nome e cognome **Danny Franceus**Indirizzo **Piazzale Donegani 12 - 44122 - Ferrara -**

**A.2 Altre informazioni**

Iscrizione al Registro delle Imprese presso la C.C.I.A.A. di **Milano** n. **1383867**

Sistema di gestione ambientale

- no  
 EMAS  
 ISO 14001  
 SGA documentato ma non certificato  
 altro \_\_\_\_\_

Presenza di attività soggette a notifica ai sensi del D.Lgs. 334/99

- no  
 si
- notifica  
 notifica e rapporto di sicurezza: estremi del rapporto di sicurezza **Ottobre 2011**

Effetti transfrontalieri

- no  
 si, *allegare relazione*

Misure penali o amministrative riconducibili all'impianto o parte di esso, ivi compresi i procedimenti in corso alla data della presente domanda

- no  
 si, *specificare* \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

A.3 Informazioni sulle attività IPPC e non IPPC dell'impianto <sup>1</sup>			
n°_1	Data di inizio attività 1977	Data di presunta cessazione	
Attività <b>IMPIANTO DI PRODUZIONE AMMONIACA</b>		Codice IPPC <b>4.2</b>	
Classificazione NACE	<b>Fabbricazione di altri prodotti chimici di base inorganici</b>	Codice <b>20.13</b>	
Classificazione NOSE-P	<b>Fabbricazione di prodotti chimici inorganici o di concimi NPK</b>	Codice <b>105.09</b>	
Numero di addetti <b>125 (*)</b>			
Periodicità dell'attività: <input checked="" type="checkbox"/> continua			
<input type="checkbox"/> stagionale - GGgen __ GGfeb __ GGmar __ GGapr __ GGmag __ GGgiu GGlug __ GGago __ GGset __ GGott __ GGnov __ GGdic			
Capacità produttiva			
<b>Prodotto</b>	<b>Capacità di produzione</b>	<b>Produzione effettiva</b>	<b>anno di riferimento</b>
<b>Ammoniaca</b>	<b>625000 t</b>	<b>354422 t</b>	<b>2009</b>
<b>Ammoniaca</b>	<b>625000 t</b>	<b>392546 t</b>	<b>2008</b>
<b>Ammoniaca</b>	<b>625000 t</b>	<b>507230 t</b>	<b>2007</b>
<b>Ammoniaca</b>	<b>565000 t</b>	<b>475808 t</b>	<b>2006</b>
<b>Ammoniaca</b>	<b>565000 t</b>	<b>516729 t</b>	<b>2005</b>
<b>Ammoniaca</b>	<b>565000 t</b>	<b>555860 t</b>	<b>2004</b>
<b>Commenti</b>			
<b>(*) Totale addetti per tutti gli impianti</b>			
Grazie all'effetto degli interventi del revamp effettuato nel 2006 la capacità produttiva dell'impianto ammoniacale è aumentata di circa il 10%, da 565000 t/anno a 625000 t/anno.			

<sup>1</sup> Compilare un quadro A.3 per ogni attività, IPPC e non, presente in impianto.

A.3 Informazioni sulle attività IPPC e non IPPC dell'impianto <sup>2</sup>			
n°_2	Data di inizio attività 1978	Data di presunta cessazione	
Attività <b>IMPIANTO DI PRODUZIONE UREA</b>		Codice IPPC <b>4.3</b>	
Classificazione NACE <b>Fabbricazione di fertilizzanti e di composti azotati</b>		Codice <b>20.15</b>	
Classificazione NOSE-P <b>Fabbricazione di prodotti chimici inorganici o di concimi NPK</b>		Codice <b>105.09</b>	
Numero di addetti <b>125 (*)</b>			
Periodicità dell'attività: <input checked="" type="checkbox"/> continua			
<input type="checkbox"/> stagionale <input type="checkbox"/> gen <input type="checkbox"/> feb <input type="checkbox"/> mar <input type="checkbox"/> apr <input type="checkbox"/> mag <input type="checkbox"/> giu <input type="checkbox"/> lug <input type="checkbox"/> ago <input type="checkbox"/> set <input type="checkbox"/> ott <input type="checkbox"/> nov <input type="checkbox"/> dic			
Capacità produttiva			
Prodotto	Capacità di produzione	Produzione effettiva	anno di riferimento
Urea	600000 t	296295 t	2009
Urea	600000 t	352773 t	2008
Urea	600000 t	460341 t	2007
Urea	600000 t	435717 t	2006
Urea	600000 t	484106 t	2005
Urea	600000 t	536180 t	2004
<b>Commenti</b>			
(*) Totale addetti per tutti gli impianti			

<sup>2</sup> Compilare un quadro A.3 per ogni attività, IPPC e non, presente in impianto.



**A.3 Informazioni sulle attività IPPC e non IPPC dell'impianto<sup>3</sup>**

n° 3	Data di inizio attività 1977	Data di presunta cessazione	
Attività <b>IMPIANTO DI COMBUSTIONE CALDAIA BREDA</b>		Codice IPPC 1.1	
Classificazione NACE <b>Fornitura di vapore e aria condizionata</b>		Codice 35.30	
Classificazione NOSE-P <b>Processi di combustione &gt; 50 e &lt; 300 MW</b>		Codice 101.02	
Numero di addetti <b>125 (*)</b>			
Periodicità dell'attività: <input checked="" type="checkbox"/> continua <input type="checkbox"/> stagionale <input type="checkbox"/> gen <input type="checkbox"/> feb <input type="checkbox"/> mar <input type="checkbox"/> apr <input type="checkbox"/> mag <input type="checkbox"/> giu <input type="checkbox"/> lugl <input type="checkbox"/> ago <input type="checkbox"/> set <input type="checkbox"/> ott <input type="checkbox"/> nov <input type="checkbox"/> dic			
Capacità produttiva			
<b>Prodotto</b>	<b>Capacità di produzione</b>	<b>Produzione effettiva</b>	<b>anno di riferimento</b>
Vapore a 105 bar	1752000 t	910962 t	2009
Vapore a 105 bar	1752000 t	899782 t	2008
Vapore a 105 bar	1752000 t	1146425 t	2007
Vapore a 105 bar	1752000 t	1242692 t	2006
Vapore a 105 bar	1752000 t	1290948 t	2005
Vapore a 105 bar	1752000 t	1287242 t	2004
<b>Commenti</b>			
(*) Totale addetti per tutti gli impianti			

<sup>3</sup> Compilare un quadro A.3 per ogni attività, IPPC e non, presente in impianto.

**A.3 Informazioni sulle attività IPPC e non IPPC dell'impianto<sup>4</sup>**

n° 4

Data di inizio attività 2001

Data di presunta cessazione

Attività **IMPIANTO DI PRODUZIONE DI SOLUZIONE AMMONIACALE**

Codice IPPC 4.2

Classificazione NACE **Fabbricazione di altri prodotti chimici di base inorganici**

Codice 20.13

Classificazione NOSE-P **Fabbricazione di prodotti chimici inorganici o di concimi NPK**

Codice 105.09

Numero di addetti 125 (\*)

Periodicità dell'attività:  continua
 stagionale
  gen
  feb
  mar
  apr
  mag
  giu
  lug
  ago
  set
  ott
  nov
  dic

Capacità produttiva

Prodotto	Capacità di produzione	Produzione effettiva	anno di riferimento
Soluz. ammoniacale al 30%	87000 t	10047 t	2009
Soluz. ammoniacale al 30%	37000 t	8914 t	2008
Soluz. ammoniacale al 30%	37000 t	16309 t	2007
Soluz. ammoniacale al 30%	37000 t	13621 t	2006
Soluz. ammoniacale al 30%	37000 t	12848 t	2005
Soluz. ammoniacale al 30%	37000 t	16031 t	2004

**Commenti**

(\*) Totale addetti per tutti gli impianti

<sup>4</sup> Compilare un quadro A.3 per ogni attività, IPPC e non, presente in impianto.

<b>A.4 Fasi dell'attività ed individuazione delle fasi rilevanti</b>		
<b>Rif.</b>	<b>Fase</b>	<b>Rilevante</b>
1.a) Imp. NH <sub>3</sub>	Desolforazione, Reforming e Caldaia ausiliaria	SI
1.b) Imp. NH <sub>3</sub>	Conversione, Decarbonatazione e Metanazione	SI
1.c) Imp. NH <sub>3</sub>	Sintesi ammoniacale e Circuito frigorifero	SI
1.d) Imp. NH <sub>3</sub>	Stoccaggio ammoniacale anidro, Stazione di pompaggio Pipeline NH <sub>3</sub> Ferrara-Ravenna e Carico autobotti	SI
1.e) Imp. NH <sub>3</sub>	Torri di raffreddamento e chiarificazione	NO
1.f) Imp. NH <sub>3</sub>	Trattamento acque di caldaia e Produzione vapore	NO
1.g) Imp. NH <sub>3</sub>	Produzione aria strumenti e Compressione e stoccaggio azoto	NO
2.a) Imp. Urea	Sintesi urea	SI
2.b) Imp. Urea	Distillazioni a pressione decrescente della soluzione ureica	SI
2.c) Imp. Urea	Concentrazione sottovuoto e trattamento acque ammoniacali	SI
2.d) Imp. Urea	Granulazione e rimozione polveri e ammoniacale	SI
2.e) Imp. Urea	Trattamento acque ureiche e stoccaggio soluzioni ureiche ed ammoniacali	SI
3) Imp. Soluz. Ammoniacale	Produzione e stoccaggio soluzione ammoniacale	SI

<b>A.5 Attività tecnicamente connesse</b>			
<b>Attività</b>	<b>Sigla</b>	<b>Riferimento rispetto a schemi a blocchi</b>	<b>Dati dimensionali</b>
Produzione solfato ammonico soluzione	D967	2.d) Imp. Urea	Produzione annua: 1500 t
Produzione Argon liquido	IGI	4) Impianto IGI	Produzione annua: 2500000 Nm <sup>3</sup>
Produzione CO <sub>2</sub> liquida	Imp. CO <sub>2</sub>	5a) Impianto di liquefazione CO <sub>2</sub>	Produzione annua: 92000 t
Produzione CO <sub>2</sub> liquida	Imp. CO <sub>2</sub>	5b) Impianto di liquefazione CO <sub>2</sub>	Produzione annua: 36500 t
Produzione Soluzioni Ureiche	AdBlue	2.b) Imp. Urea e 6) Imp. AdBlue	Produzione annua: 473000 t
<b>Commenti</b>			

**A.6 Autorizzazioni esistenti per impianto \***

Estremi atto amministrativo	Ente competente	Data rilascio	Data scadenza	Norme di riferimento	Oggetto
Concessione approvvigionamento idrico di IFM (All. A.18)	Ministero dei lavori pubblici	29/07/2000	14/05/2022	D.I. n° 7114 del 01/12/1959 e D.M. n° 1599 del 07/10/1996. D.L.vo n°152 del 11/05/1999	<u>Acqua:</u> Autorizzazione al prelievo di acqua da fiume Po
Prot. Gen. 104452 del 10/12/2008 (All. A.19)	Provincia di Ferrara	22/01/2009	09/12/2012	D.Lgs. n° 152 del 03/04/2006	<u>Acqua:</u> Autorizzazione allo scarico di acque reflue industriali
Prot. Gen. 069790 del 23/06/2004 (All. A.20a)	Provincia di Ferrara	28/07/2004		D.P.R. n° 203 del 24/05/1988 e L.R. n° 3 del 21/04/1999	<u>Aria:</u> Autorizzazione alla modifica delle emissioni in atmosfera derivanti dall'impianto urea.
Prot. Gen. 070801 del 25/06/2004 (All. A.20b)	Provincia di Ferrara	28/07/2004		D.P.R. n° 203 del 24/05/1988 e L.R. n° 3 del 21/04/1999	<u>Aria:</u> Autorizzazione alla modifica delle emissioni in atmosfera derivanti dall'impianto ammoniacale.
Prot. Gen. 55864 del 19/06/2004 (All. A.26a)	Comune di Ferrara	17/06/2004		Servizio e interventi sociali e Autorizzazioni sanitarie e veterinarie P.ASPSS n° 2321/2002 del 12/03/2002	Autorizzazione alla custodia dei gas tossici
Certificazione ISO 14001: CERT-859-2004-AE-BOL-SINCERT (All. A.12)	DNV	16/03/2010	16/03/2013	UNI-EN-ISO 14001:2004	Produzione di ammoniaca, urea, solfato di ammonio soluzione, anidride carbonica liquida ed argon, soluzione ammoniacale ed ureica.

<b>Estremi atto amministrativo</b>	<b>Ente competente</b>	<b>Data rilascio</b>	<b>Data scadenza</b>	<b>Norme di riferimento</b>	<b>Oggetto</b>
Concessioni edilizie (All. A.17)					
Autorizzazione sanitaria 4000/1999 (All. A.26b)	Comune di Ferrara	22/03/2005			Autorizzazione allo stoccaggio della CO <sub>2</sub> liquida
CPI (Vedi richiesta in All. A.22)					

**A.7 Quadro normativo attuale in termini di limiti alle emissioni**

Camino	Portata autorizzata	Inquinante	Valori limite			Standard di qualità		
			Autorizzato	Nazionale	Regionale	UE	Nazionale	Regionale
C75	385000 Nm <sup>3</sup> /h	Ammoniaca	35 mg/Nm <sup>3</sup>	250 mg/Nm <sup>3</sup>				
		Polveri	20 mg/Nm <sup>3</sup>	75 – 100 mg/Nm <sup>3</sup>			40 µg/m <sup>3</sup> media annua**	
C14 (prilled al 3%)	450000 Nm <sup>3</sup> /h	Ammoniaca	15 mg/Nm <sup>3</sup>	200 mg/Nm <sup>3</sup>				
		Polveri	15 mg/Nm <sup>3</sup>	100 mg/Nm <sup>3</sup>			40 µg/m <sup>3</sup> media annua**	
C14 (prilled al 70%)	1000000 Nm <sup>3</sup> /h	Ammoniaca	40 mg/Nm <sup>3</sup>	200 mg/Nm <sup>3</sup>				
		Polveri	50 mg/Nm <sup>3</sup>	100 mg/Nm <sup>3</sup>			40 µg/m <sup>3</sup> media annua**	
C12	100000 Nm <sup>3</sup> /h	Ammoniaca	10 mg/Nm <sup>3</sup>	250 mg/Nm <sup>3</sup>				
		Polveri	50 mg/Nm <sup>3</sup>	150 mg/Nm <sup>3</sup>			40 µg/m <sup>3</sup> media annua**	
C76	1500 Nm <sup>3</sup> /h	Ammoniaca	250 mg/Nm <sup>3</sup>	Sotto soglia di rilevanza come flusso di massa*				
C72	25 Nm <sup>3</sup> /h	Ammoniaca	20000 mg/Nm <sup>3</sup>	Sotto soglia di rilevanza come flusso di massa*				
C62	2750 Nm <sup>3</sup> /h	CO <sub>2</sub>	96%					
		Vapori di olio	1130 mg/Nm <sup>3</sup>					
C1	450000 Nm <sup>3</sup> /h	NOx	500 mg/Nm <sup>3</sup>	500 mg/Nm <sup>3</sup>			40 µg/m <sup>3</sup> media annua***	
		SOx	10 mg/Nm <sup>3</sup>					

		CO <sub>2</sub>	200000 mg/Nm <sup>3</sup>					
		CO	100 mg/Nm <sup>3</sup>					
C2 normale	15000 Nm <sup>3</sup> /h	CO <sub>2</sub>	1970000 mg/Nm <sup>3</sup>					
C2 discont.	45000 Nm <sup>3</sup> /h	CO <sub>2</sub>	1970000 mg/Nm <sup>3</sup>					
C5	14000 Nm <sup>3</sup> /h	NO <sub>x</sub>	200 mg/Nm <sup>3</sup>	500 mg/Nm <sup>3</sup>			40 µg/m <sup>3</sup> media annua***	
		SO <sub>x</sub>	10 mg/Nm <sup>3</sup>					
		CO <sub>2</sub>	200000 mg/Nm <sup>3</sup>					
		CO	100 mg/Nm <sup>3</sup>					
C48	1150 Nm <sup>3</sup> /h	Ammoniaca	1500 mg/Nm <sup>3</sup>	Sotto soglia di rilevanza come flusso di massa*				
		Vapori di olio	300 mg/Nm <sup>3</sup>					
C6 normale	3500 Nm <sup>3</sup> /h	CO <sub>2</sub>	180000 mg/Nm <sup>3</sup>					
C6 discont.	469000 Nm <sup>3</sup> /h							
C7 discont	281500 Nm <sup>3</sup> /h							
C1 - SA	2,7 Nm <sup>3</sup> /h	Ammoniaca	10 mg/Nm <sup>3</sup>	250 mg/Nm <sup>3</sup>				
C1 - SA carico ATB	7,2 Nm <sup>3</sup> /h	Ammoniaca	60 mg/Nm <sup>3</sup>	250 mg/Nm <sup>3</sup>				

(\*) La soglia di rilevanza dell'ammoniaca è 2000 gr/h (all. 1 alla parte quinta del D.Lgs 152/2006)

(\*\*) Lo standard di qualità nazionale prevede inoltre di non superare come media delle 24 ore i 50 µg/m<sup>3</sup> per più di 35 volte per anno civile.

(\*\*\*) Lo standard di qualità nazionale prevede inoltre di non superare come media oraria i 200 µg/m<sup>3</sup> per più di 18 volte anno.



Scarico idrico	Inquinante	Valori limite			Standard di qualità		
		Autorizzato	Nazionale	Regionale	UE	Nazionale	Regionale
Collettore 1 e 4	pH		5,5 – 9,5				
Collettore 1 e 4	Solidi sedimentabili		Assenti				
Collettore 1 e 4	Solidi sospesi totali		80 mg/l				
Collettore 1 e 4	BOD5		40 mg/l				
Collettore 1 e 4	COD		160 mg/l				
Collettore 1 e 4	Alluminio		1 mg/l				
Collettore 1 e 4	Arsenico		500 µg/l			10 µg/l	
Collettore 1 e 4	Bario		20 mg/l				
Collettore 1 e 4	Boro		2 mg/l				
Collettore 1 e 4	Cadmio		0,02 mg/l			1 µg/l	
Collettore 1 e 4	Cromo tot		2 mg/l			50 µg/l	
Collettore 1 e 4	Cromo VI		0,2 mg/l				
Collettore 1 e 4	Ferro		2 mg/l				
Collettore 1 e 4	Manganese		2 mg/l				
Collettore 1 e 4	Mercurio		5 µg/l			1 µg/l	
Collettore 1 e 4	Nichel		2 mg/l			20 µg/l	
Collettore 1 e 4	Piombo		0,2 mg/l			10 µg/l	
Collettore 1 e 4	Rame		0,1 mg/l				
Collettore 1 e 4	Selenio		0,03 mg/l				
Collettore 1 e 4	Stagno		10 mg/l				
Collettore 1 e 4	Zinco		0,5 mg/l				
Collettore 1 e 4	Cianuri tot (come CN)		0,5 mg/l				
Collettore 1 e 4	Cl <sub>2</sub> libero		0,2 mg/l				
Collettore 1 e 4	Solfuri (come H <sub>2</sub> S)		1 mg/l				
Collettore 1 e 4	Solfiti (come SO <sub>3</sub> )		1 mg/l				
Collettore 1 e 4	Solfati (come SO <sub>4</sub> )		1000 mg/l				
Collettore 1 e 4	Cloruri		1200 mg/l				
Collettore 1 e 4	Fluoruri		6 mg/l				
Collettore 1 e 4	Fosforo tot (come P)		10 mg/l				
Collettore 1 e 4	Azoto ammoniacale (come NH <sub>4</sub> )		15 mg/l				

Scarico idrico	Inquinante	Valori limite			Standard di qualità		
		Autorizzato	Nazionale	Regionale	UE	Nazionale	Regionale
Collettore 1 e 4	Azoto nitroso (come N)		0,6 mg/l				
Collettore 1 e 4	Azoto nitrico (come N)		20 mg/l				
Collettore 1 e 4	Grassi e oli animali e vegetali		20 mg/l				
Collettore 1 e 4	Idrocarburi totali		5 mg/l				
Collettore 1 e 4	Fenoli		0,5 mg/l				
Collettore 1 e 4	Aldeidi (come H <sub>2</sub> CO)		1 mg/l				
Collettore 1 e 4	Solventi organici aromatici		0,2 mg/l				
Collettore 1 e 4	Solventi organici azotati		0,1 mg/l				
Collettore 1 e 4	Tensioattivi totali		2 mg/l				
Collettore 1 e 4	Insetticidi fosforati totali		0,1 mg/l				
Collettore 1 e 4	Insetticidi totali (esclusi fosforati)		0,05 mg/l				
Collettore 1 e 4	Insetticidi clorurati (Aldrin)		0,01 mg/l				
Collettore 1 e 4	Insetticidi clorurati (Dieldrin)		0,01 mg/l				
Collettore 1 e 4	Insetticidi clorurati (Endrin)		0,002 mg/l				
Collettore 1 e 4	Insetticidi clorurati (Isodrin)		0,002 mg/l				
Collettore 1 e 4	Solventi clorurati		1 mg/l				
Collettore 1 e 4	Escherischia coli		5000 UFC/100 ml				
Collettore 1 e 4	Saggio di tossicità acuta (Dafnia Magna)		Organismi immobili < 50% del totale				

<b>A.8 Inquadramento territoriale</b>			
<b>Superficie dell'impianto [m<sup>2</sup>]</b>			
<b>Totale</b>	<b>Coperta</b>	<b>Scoperta pavimentata</b>	<b>Scoperta non pavimentata</b>
384171	65571	148020 (S)	170580 (S)
<b>Dati catastali</b>			
<b>Tipo di superficie</b>	<b>Numero del foglio</b>	<b>Particella</b>	
Fabbricati e urbano	99 - 100 - 101	Vedi allegato A.14° (**)	

(\*) La mappa catastale allegata non è aggiornata rispetto al dettaglio delle particelle.

**A.9 Informazioni sui corpi recettori degli scarichi idrici**

Scarico finale	Recettore				Classificazione area
	Tipologia	Nome	Riferimento	Eventuale gestore	
Collettore 1	<i>Corso d'acqua artificiale</i>	<i>Canale Boicelli</i>	<i>Scarico 1 in planimetria</i>	<b>ARNI</b> <i>(azienda regionale per la navigazione interna)</i>	<b>No</b>
Collettore 4	<i>Corso d'acqua artificiale</i>	<i>Canale Boicelli</i>	<i>Scarico 4 in planimetria</i>	<b>ARNI</b> <i>(azienda regionale per la navigazione interna)</i>	<b>No</b>

**SCHEDA C - DATI E NOTIZIE SULL'IMPIANTO DA AUTORIZZARE**

<b>C.1 Impianto da autorizzare *</b>	<b>2</b>
<b>C.2 Sintesi delle variazioni*</b>	<b>3</b>
<b>C.3 Consumi ed emissioni (alla capacità produttiva) dell'impianto da autorizzare*</b>	<b>4</b>
<b>C.4 Benefici ambientali attesi*</b>	<b>5</b>
<b>C.5 Programma degli interventi di adeguamento*</b>	<b>6</b>

**SCHEDA C - DATI E NOTIZIE SULL'IMPIANTO DA AUTORIZZARE**

In rosso gli aggiornamenti. Le schede e gli allegati contrassegnati (\*) riguardano solo impianti esistenti.

<b>C.1 Impianto da autorizzare *</b>			
<i>Riportare sinteticamente le tecniche proposte</i>			
<b>Nuova tecnica proposta</b>	<b>Sigla</b>	<b>Fase</b>	<b>Linea d'impatto</b>
Modifica 1: costruzione di vasca di accumulo per inviare le acque di contro lavaggio dei filtri a sabbia nelle vasche di decantazione dei fanghi del chiarificatore	SD	1e) Imp. NH3 – Torri di raffreddamento e chiarificazione	Scarichi idrici
Modifica 2: acque piovane dell'imp. CO2 convogliate nella fognatura Yara (scarico collettore 1)	TP	5a) Imp. Liq. CO2	Scarichi idrici
Modifica 3: utilizzo di acqua demineralizzata per il lavaggio della CO2 grezza	TP	5a) Imp. Liq. CO2	Consumo di risorse idriche
Modifica 4: nuovo compressore per la CO2	TP	5a) Imp. Liq. CO2	Emissioni in atmosfera di tipo convogliato
Modifica 5: nuovo sistema antincendio e di abbattimento perdite di NH3 in caso di rotture ad acqua di Po per l'impianto CO2	TP	5a) Imp. Liq. CO2	Emissioni in atmosfera di tipo non convogliato
Modifica 6: razionalizzazione delle acque del circuito di raffreddamento della Yara eliminando le torri di raffreddamento dell'imp. CO2	CP	5a) Imp. Liq. CO2	Consumo di risorse idriche
Modifica 7: collegamento delle acque provenienti dalla zona delle apparecchiature dell'imp. CO2 con la fognatura oleosa dell'impianto ammoniacale	SD	5a) Imp. Liq. CO2	Scarichi idrici
Modifica 8: scarico valvole di sicurezza asservite all'impianto di refrigerazione della CO2 in torcia	TP	5a) Imp. Liq. CO2	Emissioni in atmosfera di tipo non convogliato

<b>C.2 Sintesi delle variazioni*</b>	
<b>TemI ambientali</b>	<b>Variazioni</b>
Consumo di materie prime	NO
Consumo di risorse idriche	SI
Produzione di energia	NO
Consumo di energia	NO
Combustibili utilizzati	NO
Fonti di emissioni in atmosfera di tipo convogliato	NO
Emissioni in atmosfera di tipo convogliato	SI
Fonti di emissioni in atmosfera di tipo non convogliato	SI
Scarichi idrici	SI
Emissioni in acqua	NO
Produzione di rifiuti	NO
Aree di stoccaggio di rifiuti	NO
Aree di stoccaggio di materie prime, prodotti ed intermedi	NO
Rumore	NO
Odori	NO
Altre tipologie di inquinamento	NO

<b>C.3 Consumi ed emissioni (alla capacità produttiva) dell'impianto da autorizzare*</b>		
<b>Riferimento alla scheda B</b>	<b>Variazioni</b>	<b>Descrizione delle variazioni</b>
<b>B.1.2</b>	NO	
<b>B.2.2</b>	SI	<p>Modifica 3: diminuzione del quantitativo di acqua di Po prelevata per il lavaggio della CO2 grezza (da circa 30 m3/h attuali per lavare la CO2 con acqua chiarificata a circa 5 m3/h per lavare la CO2 in uno scrubber a circuito chiuso con acqua demineralizzata).</p> <p>Modifica 6: razionalizzazione delle acque del circuito di raffreddamento eliminando le torri di evaporazione dell'impianto CO2 con conseguente diminuzione del quantitativo di acqua di Po prelevata e anche conseguente riduzione degli additivi utilizzati per il trattamento dell'acqua e dell'energia consumata dal sistema di pompaggio.</p>
<b>B.3.2</b>	NO	
<b>B.4.2</b>	NO	
<b>B.5.2</b>	NO	
<b>B.6.2</b>	NO	
<b>B.7.2 e 7.2 bis</b>	SI	<p>Modifica 4: Minor emissione di CO2 provocate dalle frequenti fermate dell'impianto a causa delle manutenzioni al compressore CO2 (durante le fermate dell'impianto la CO2 normalmente liquefatta viene convogliata all'atmosfera dal camino C2).</p>
<b>B.8.2</b>	SI	<p>Modifica 8: Convogliamento in torcia delle valvole di sicurezza del circuito ammoniacale asservito all'impianto di refrigerazione della CO2.</p> <p>Modifica 5: il nuovo sistema antincendio ad acqua di Po dell'imp. CO2 consente di eliminare le possibili emissioni di NH3 in caso di rotture.</p>
<b>B.9.2</b>	SI	<p>Modifica 2: Aumento della superficie che raccoglie le acque meteoriche per convogliamento della fognatura dell'impianto CO2 alla rete attuale della Yara. L'aumento della superficie è di circa 3610 m2. Conseguente piccolissimo aumento della portata di acqua scaricata al collettore 1 (stimati meno di 1'000 m3 anno su un totale di circa 5'000'000 scaricati). Tali acque erano comunque precedentemente scaricate in acque superficiali con apposito scarico debitamente autorizzato intestato ad altra società.</p> <p>Modifica 7: collegamento delle acque provenienti dalla zona delle apparecchiature dell'impianto CO2 alla fognatura oleosa dell'impianto ammoniacale e pertanto inviate al trattamento presso impianto terzo attraverso la "linea 1". Tali acque andavano allo scarico di altra società.</p> <p>Modifica 1: convogliamento delle acque di contro lavaggio dei filtri a sabbia alle vasche di decantazione.</p>
<b>B.10.2</b>	NO	
<b>B.11.2</b>	NO	
<b>B.12</b>	NO	
<b>B.13</b>	NO	
<b>B.14</b>	NO	
<b>B.15</b>	NO	
<b>B.16</b>	NO	



**C.4 Benefici ambientali attesi\***

	Linee di impatto							
	Aria	Clima	Acque superficiali	Acque sotterranee	Suolo, sottosuolo	Rumore	Vibrazioni	Radiazioni non ionizzanti
Modifica 1	NO	NO	SI	NO	NO	NO	NO	NO
Modifica 2	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO
Modifica 3	NO	NO	SI	NO	NO	NO	NO	NO
Modifica 4	SI	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO
Modifica 5	SI	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO
Modifica 6	NO	NO	SI	NO	NO	NO	NO	NO
Modifica 7	NO	NO	SI	NO	NO	NO	NO	NO
Modifica 8	SI	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO

**C.5 Programma degli interventi di adeguamento\***

<b>Intervento</b>	<b>Inizio lavori</b>	<b>Fine lavori</b>	<b>Note</b>
1	Gennaio 2013	Marzo 2013	
2	Gennaio 2013	Marzo 2013	
3	Gennaio 2013	Marzo 2013	
4	Giugno 2013	Dicembre 2013	
5	Gennaio 2013	Marzo 2013	
6	Gennaio 2013	Marzo 2013	
7	Gennaio 2013	Marzo 2013	
8	Gennaio 2013	Marzo 2013	
<b>Tempo di adeguamento complessivo</b>			
<b>Data conclusione</b>			<b>Dicembre 2013</b>

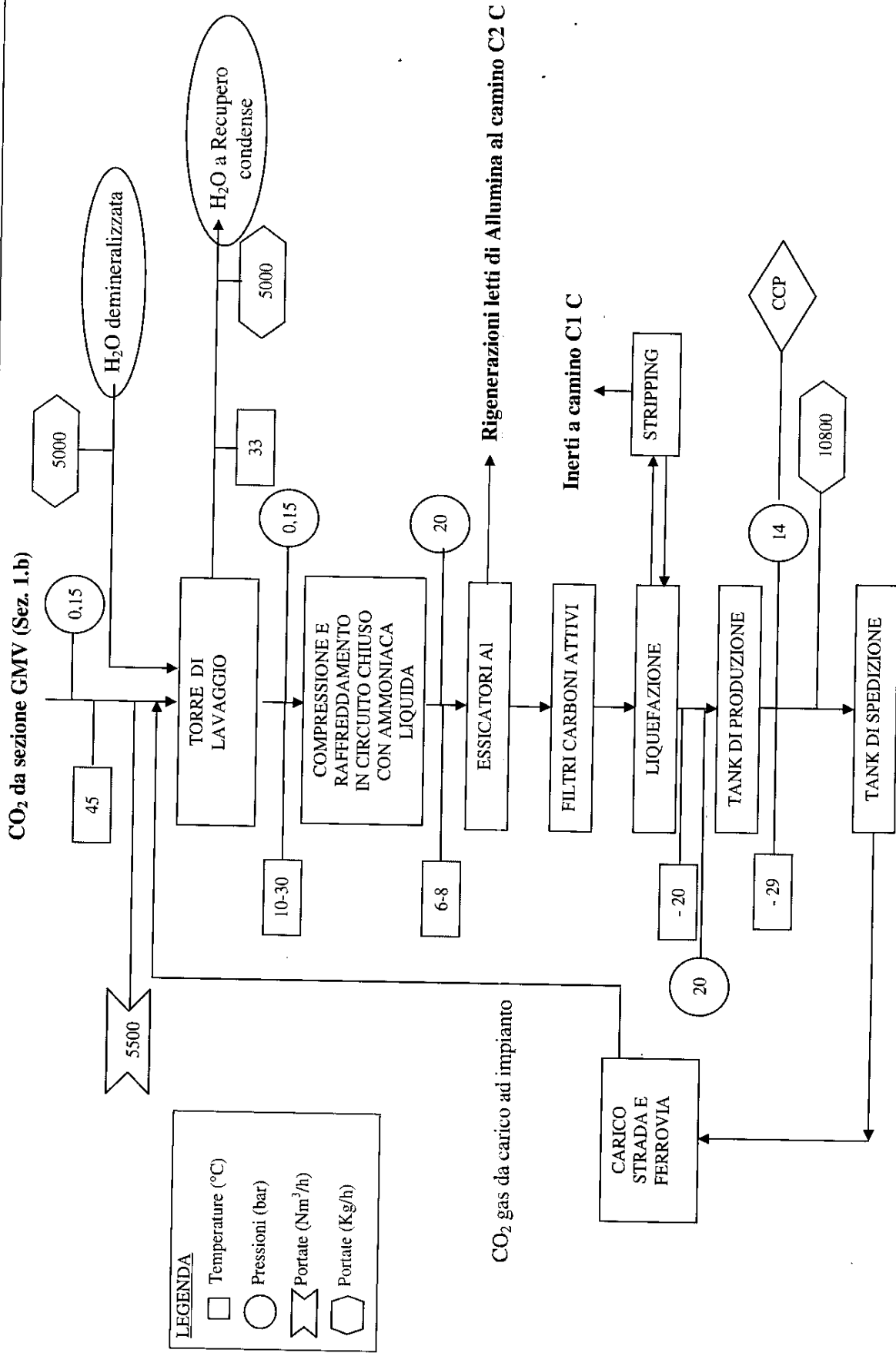


Yara Italia  
Stab. Di Ferrara

### All. 25 ( Schemi a blocchi) Impianto liquefazione CO<sub>2</sub> – Sezione 5.a

Revisione 3

Data: 30 - 10 - 2012





In rosso gli aggiornamenti.

## 1) IMPIANTO AMMONIACA

E' un impianto monolinea di tecnologia HALDOR TOPSOE, con potenzialità originale di 1550 t/d. La potenzialità post revamp effettuato nel 2006 è di 1720 t/d.

L'impianto ammoniaca si articola nelle seguenti SEZIONI:

- 1.a) **Desolforazione, Reforming e Caldaia Breda**
- 1.b) **Conversione, Decarbonatazione e Metanazione**
- 1.c) **Sintesi ammoniaca e circuito frigorifero**
- 1.d) **Stoccaggio ammoniaca anidra, Pipeline e Carico autobotti**
- 1.e) **Torri di raffreddamento e chiarificazione**
- 1.f) **Trattamento acque di caldaia e Produzione vapore**
- 1.g) **Produzione aria strumenti e compressione e stoccaggio azoto**

### 1.a) Sezione di Desolforazione, Reforming e Caldaia Breda

Il metano necessario per la produzione di ammoniaca mediante steam reforming (e quello utilizzato come fonte combustibile) viene fornito dal gas naturale di un metanodotto della SNAM. Il gas naturale fornito ha la seguente composizione (punto P1 nei diagrammi a blocchi):

CH<sub>4</sub> = 98%;

N<sub>2</sub> = 0,8%;

CO<sub>2</sub> = 0,1%

Idrocarburi superiori = 1,1%

La cabina di decompressione, composta essenzialmente da tubi e valvole, costituisce il punto terminale del metanodotto SNAM ed è, al contempo, il punto di ingresso nello Stabilimento del metano.

E' situata adiacente al perimetro dello Stabilimento, nell'area ad ovest dello Stabilimento.

E' corredata di valvole di intercettazione e di valvole di riduzione della pressione del metano da 60 bar (normalmente la pressione di arrivo è intorno a 50 bar) a 40 bar che è la pressione di alimentazione all'impianto.

Vi sono inoltre i dispositivi per la misura della portata necessari al controllo della fornitura da parte della SNAM.

#### Desolforazione:

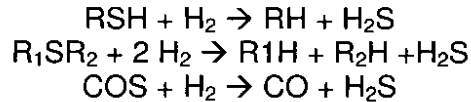
Consiste di un reattore di idrogenazione, R103, caricato con 10 m<sup>3</sup> di catalizzatore a base di cobalto-molibdeno, e di due reattori assorbitori, R101 e R102, caricati ciascuno con 36 m<sup>3</sup> di catalizzatore all'ossido di zinco.

42250 Nm<sup>3</sup>/h di gas naturale a 36°C e 39 bar vengono miscelati con 2470 Nm<sup>3</sup>/h del gas proveniente dal compressore p431 (gas di sintesi ammoniaca). Questo gas è composto dal 75% circa di idrogeno e dal 25% circa di azoto.

Questa miscela viene preriscaldata fino a 392°C circa (il riscaldamento avviene grazie allo scambio termico prima con acqua di condensa, in E206, quindi nella convettiva del forno con i

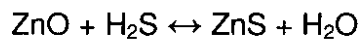


gas esausti, in E204 A/B) e successivamente introdotta nel reattore di idrogenazione R103 dove tutti i composti solforati vengono trasformati in H<sub>2</sub>S e composti organici secondo le reazioni:



Dove R, R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> sono radicali organici.

Nei desolfuratori R101/102, normalmente in serie, viene assorbito l'H<sub>2</sub>S secondo la reazione:



Il contenuto residuo di zolfo nel gas è < 1 ppm.

**A valle dei desolfuratori è presente una linea per lo scarico in emergenza del gas di sintesi in torcia C6.**

#### Reforming:

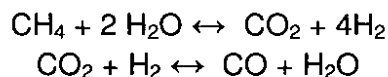
La sezione è costituita essenzialmente da:

- un Reformer Primario B201;
- un Reformer Secondario R201;

I 44720 Nm<sup>3</sup>/h del gas naturale desolfurato vengono miscelati con 136730 Nm<sup>3</sup>/h di vapore surriscaldato a 37 bar e 298°C (110013 Kg) in modo che il rapporto Vapore/Carbonio sia 3,2 ÷ 3,4.

La miscela, prima di entrare nel Reformer primario R201 viene preriscaldata in E201 (nella convettiva del forno) fino a circa 523°C.

All'interno del forno di Reforming il gas passa all'interno di 416 tubi riempiti di catalizzatore (38,4 m<sup>3</sup> di catalizzatore composto da anelli di ceramica impregnati di nichel). La temperatura raggiunta all'interno dei tubi catalitici per rompere la molecola e produrre il gas di sintesi grezzo composto da H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> è di circa 800°C. Le reazioni sono le seguenti:



La temperatura del gas che esce dal reformer primario è di 780°C.

La reazione è endotermica e perciò il calore necessario è fornito indirettamente per combustione esterna del gas naturale (672 bruciatori). La portata del combustibile è 19090 Nm<sup>3</sup>/h.

**I gas combustibili provenienti dal forno di reforming vengono espulsi in atmosfera dal camino C1 insieme a quelli provenienti dalla caldaia ausiliaria Breda B601.** La portata totale dei gas combustibili che viene rilasciata all'atmosfera è di circa 430000 Nm<sup>3</sup>/h.

Nel Reformer Secondario R201 il gas di sintesi grezzo proveniente dal Reformer Primario (232700 Nm<sup>3</sup>/h alla temperatura di 780°C) viene fatto reagire con 63080 Nm<sup>3</sup>/h di aria proveniente dal compressore p421. L'aria proveniente dal compressore, azionato da una



turbina (FTP421) alimentata da vapore a media pressione (MP a 37 bar), prima di essere inviata al reformer secondario viene preriscaldata a 450°C nel banco E202 all'interno della convettiva del forno B201.

L'aria è necessaria ad aggiungere l' $N_2$  necessario alla reazione di sintesi ammoniacca.

Nel reformer secondario il catalizzatore è composto da anelli di ceramica impregnati di nichel ( $39 \text{ m}^3$ ).

Il gas secco in uscita dal reformer secondario ha la seguente composizione (punto P2):

$H_2 = 55,3\%$

$N_2 = 23,9\%$

$CO = 12,3\%$

$CO_2 = 7,7\%$

$CH_4 = 0,5\%$

$Ar = 0,3\%$

All'interno del reattore R201 la temperatura supera i 1000°C e la temperatura del gas che esce dal reattore è di circa 955°C.

**A valle del reformer secondario è presente una linea per lo scarico in emergenza del gas di sintesi in torcia C6.**

#### Caldaia Breda:

La maggior parte del vapore ad alta pressione utilizzato dagli impianti è prodotto da caldaie di processo mentre la restante quantità necessaria viene prodotta dalla caldaia Breda.

La caldaia ausiliaria è a tubi d'acqua e può produrre fino a 200 t/h di vapore ad alta pressione surriscaldato (105 bar e 500°C). Nelle condizioni normali di esercizio la caldaia produce circa 110 – 130 t/h di vapore (la rimanente quota di vapore necessaria viene prodotta da caldaie di processo).

La caldaia è sotto la normativa Emission trading.

I combustibili utilizzati sono gas naturale e in minima parte gas di recupero dall'impianto ammoniacca. Nelle condizioni normali di esercizio il consumo dei combustibili è di circa 9000 - 11000  $\text{Nm}^3/\text{h}$  di gas naturale e circa 1000 - 2500  $\text{Nm}^3/\text{h}$  di gas di spurgo proveniente dall'impianto ammoniacca (dall'espansione dell'ammoniaca anidra in sezione 1.c).

**I gas di combustione prodotti dal generatore di vapore sono espulsi in atmosfera dal camino C1 insieme ai gas di combustione provenienti dal forno di reforming.**

### **1.b) Sezione di Conversione, Decarbonatazione e Metanazione**

#### Conversione:

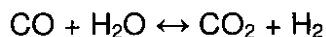
La sezione è essenzialmente costituita da:

- due caldaie di recupero calore E208 A/B;
- un reattore di conversione CO ad alta temperatura R202;
- un reattore di conversione CO a bassa temperatura R203;
- una caldaia di recupero calore E210;
- scambiatori vari per preriscaldamento  $H_2O$  di alimentazione caldaia.

I 317320  $\text{Nm}^3/\text{h}$  di gas proveniente dal reformer secondario vengono raffreddati in E208 A/B (caldaie) e in E250 (surriscaldatore del vapore ad alta pressione) da 955°C fino a 340°C.



A questa temperatura e alla pressione di 30,3 bar assoluti circa il gas entra nel primo reattore, R202, con catalizzatore a base di ossido di ferro attivato (82 m<sup>3</sup>) dove avviene la conversione parziale di CO in CO<sub>2</sub> ed ulteriore produzione di H<sub>2</sub>, secondo la reazione:



La reazione è esotermica e pertanto la temperatura del gas che esce dal reattore R202 è circa 411 °C.

La composizione del gas secco all'uscita del reattore R202 (punto P3) è la seguente:

H<sub>2</sub> = 59,2%  
N<sub>2</sub> = 21,8%  
CO = 2,4%  
CO<sub>2</sub> = 15,9%  
CH<sub>4</sub> = 0,4%  
Ar = 0,3%

Prima di entrare nel convertitore a bassa temperatura R203 il gas viene raffreddato (a circa 203 °C) nella caldaia di recupero calore, E210 e negli scambiatori E211 A/B/D, che preriscaldano l'acqua di alimento caldaie. La E210 produce vapore a 105 bar che, unito a quello proveniente dalle caldaie E208 A/B, determina una quantità di vapore totale di circa 200 t/h.

Nel secondo reattore con catalizzatore a base di rame, zinco e cromo (98 m<sup>3</sup>) avviene la successiva conversione di CO in CO<sub>2</sub>. La pressione del gas in entrata al reattore è circa 28 bar.

La reazione è sempre esotermica e pertanto la temperatura in uscita allo stesso è circa 221 °C.

La composizione del gas secco in uscita R203 (punto P4) è la seguente:

H<sub>2</sub> = 60,2%  
N<sub>2</sub> = 21,3%  
CO = 0,2%  
CO<sub>2</sub> = 17,6%  
CH<sub>4</sub> = 0,4%  
Ar = 0,3%

**A valle del reattore R203 è presente una linea per lo scarico in emergenza del gas di sintesi in torcia C6.**

#### Decarbonatazione:

La sezione è essenzialmente costituita da:

- una colonna di assorbimento C302;
- una colonna di rigenerazione C301;
- pompe di circolazione e scambiatori vari.

Il gas di processo proveniente dall'uscita del convertitore a bassa temperatura R203 (a 221 °C circa) viene raffreddato dapprima in E230 (il calore ceduto viene utilizzato per la produzione di vapore a 8 bar esportato all'impianto urea) e successivamente nei ribollitori Vetrocoke

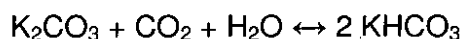


E301 ed E308 (il calore ceduto viene utilizzato per la rigenerazione della soluzione di decarbonatazione). Prima di entrare in colonna il gas passa nel separatore D304 dove si raccolgono le condense che vengono recuperate per produrre acqua demineralizzata (sez. 1.f).

**Subito a valle del separatore D304 è presente una linea per lo scarico in emergenza del gas di sintesi in torcia C6.**

254450 Nm<sup>3</sup>/h di gas provenienti dal D304 entrano nella colonna di assorbimento CO<sub>2</sub>, C302 (caricata con 355 m<sup>3</sup> di selle Intalox in ceramica distribuite su 5 letti), alla temperatura di circa 118°C.

L'abbattimento della CO<sub>2</sub> viene effettuato lavando in controcorrente il gas con una soluzione calda del tipo Vetrocoke contenente il 23-24% di K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> parzialmente trasformata in KHCO<sub>3</sub>, con aggiunta di glicina e dietanolamina (DEA) come attivanti. La reazione è:



In uscita dalla colonna C302 il gas è a 88°C circa e 26,8 bar e la concentrazione di CO<sub>2</sub> è di circa 600 ÷ 800 ppm. La composizione del gas che esce dalla colonna C302 (punto P5) è la seguente:

H<sub>2</sub> = 73,0%  
N<sub>2</sub> = 25,8%  
CO = 0,3%  
CO<sub>2</sub> = 0,07%  
CH<sub>4</sub> = 0,5%  
Ar = 0,3%

La portata del gas che esce dalla colonna, privo di CO<sub>2</sub> assorbita, è di circa 193630 Nm<sup>3</sup>/h.

La soluzione che si deposita sul fondo della colonna C302 (ricca di CO<sub>2</sub>) viene poi inviata al separatore D309 (in testa alla colonna C301) che lavora a pressione di 1,8 bar.

**Gli inerti che si liberano dal flash della soluzione (da 26,8 bar a 1,8 bar) vengono raffreddati in uno scambiatore ad acqua di torre (E307) e, dopo separazione del liquido in D310, inviati come sbarramento alla torcia C6 (N).**

La soluzione dal fondo del separatore D309 entra in colonna di rigenerazione C-301 (caricata con 755 m<sup>3</sup> di selle Intalox in ceramica distribuite su 4 letti) dove la pressione di esercizio è sempre di 1,8 bar.

L'espansione effettuata in precedenza e successivamente il calore fornito alla soluzione dai ribollitori E301 A/B ed E308, consentono la rigenerazione della soluzione (liberazione della CO<sub>2</sub> presente secondo la reazione sopra citata, leggendola da destra verso sinistra).

La soluzione rigenerata sul fondo della colonna C301 viene così inviata in colonna di assorbimento utilizzando delle pompe; la portata della soluzione di lavaggio è di 1900 m<sup>3</sup>/h.

Visti i recuperi di calore effettuati a monte e a causa della riduzione del rapporto vapore/carbonio (prima delle modifiche apportate il rapporto era 3,4 - 3,5), per fornire il calore necessario alla rigenerazione è stato aggiunto il nuovo ribollitore, E308, di fondo alla colonna





di rigenerazione C301. Il ribollitore E308, a differenza degli esistenti, è a circolazione forzata, grazie alle pompe G321 A/S, e il calore gli è fornito invece che dal gas di sintesi da vapore a bassa pressione importato dall'impianto urea, o quando quest'ultimo è fermo, dalla griglia di LP steam dell'impianto ammoniacca.

La CO<sub>2</sub> pura che si libera dalla testa della colonna C301 viene in parte utilizzata come materia prima per la produzione di urea (51200 Kg/h), in parte viene inviata, circa 12000 Kg/h, al vecchio impianto di liquefazione e in parte, circa 4000 Kg/h al nuovo impianto di liquefazione. **La restante quota viene scaricata all'atmosfera dal camino C2.**

#### Metanazione:

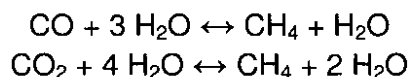
La sezione è essenzialmente costituita da:

- un reattore R311;
- scambiatori vari.

Il gas uscito dalla colonna C302 a circa 88°C (193630 Nm<sup>3</sup>/h) prima di entrare nel metanatore viene riscaldato fino a 300°C negli scambiatori E311 A/B (che raffreddano il gas in uscita dallo stesso metanatore).

**Prima degli scambiatori E311 è presente una linea per lo scarico in emergenza del gas in torcia C6.**

Nel reattore, R311, con catalizzatore a base di nichel (35 m<sup>3</sup>), avviene la trasformazione degli ossidi di carbonio residui presenti in metano secondo la reazione:



La reazione è esotermica e pertanto la temperatura del gas che esce dal reattore è circa 322°C alla pressione di circa 25,2 bar. Il contenuto di CO + CO<sub>2</sub> della miscela è < 10 ppm.

Il gas viene successivamente raffreddato negli scambiatori E311 A/B ed E312 (ad acqua di torre) fino alla temperatura di 31°C circa. La condensa viene raccolta nel separatore D311 e recuperata insieme alle condense della sezione di decarbonatazione per la produzione di acqua demineralizzata.

La portata del gas che entra nella sezione di sintesi è dunque 191410 Nm<sup>3</sup>/h.

La composizione del gas che viene mandato al compressore p431 è la seguente (punto 6):

H<sub>2</sub> = 72,7%  
N<sub>2</sub> = 26,2%  
CH<sub>4</sub> = 0,8%  
Ar = 0,3%

**A valle del separatore D311 è presente una linea per lo scarico in emergenza del gas alla torcia C6.**

### **1.c) Sintesi ammoniacca e circuito frigorifero**

#### Sintesi ammoniacca:

La sezione è costituita essenzialmente da:



- un compressore miscela p431;
- due reattori di sintesi R501 ed R502;
- una caldaia per recupero vapore E550;
- un compressore frigorifero p441;
- scambiatori ed apparecchiature varie (comprendenti un'unità lavaggio ad ammoniaca liquida).

Durante la messa in marcia dell'impianto ammoniaca è necessario accendere il fornello B501 per riscaldare il gas di processo, proveniente dalla sezione di metanazione, ed innescare la reazione catalitica di formazione dell' $\text{NH}_3$ . Una volta che la reazione è partita essendo esotermica non è più necessario fornire calore. Il quantitativo di gas naturale utilizzato in B501 per riscaldare il gas di processo varia dai 6000 ai 12000  $\text{Nm}^3/\text{h}$  e normalmente occorrono circa 6 – 10 ore per innescare la reazione.

#### **I gas di combustione del fornello vengono scaricati al camino C5.**

Il gas di sintesi proveniente dalla Sezione Metanazione (191410  $\text{Nm}^3/\text{h}$  circa) viene compresso da 24,6 bar a 183 bar ed inviato al reattore di sintesi, R501, insieme al gas di riciclo. Una piccola parte del gas (2470  $\text{Nm}^3/\text{h}$ ), proveniente dalla mandata del secondo stadio di compressione (ad una pressione di 71 bar circa), viene mandato ad idrogenare il gas naturale a monte della sezione di desolforazione.

L'operazione di compressione viene effettuata mediante un compressore centrifugo, p431, azionato dalla turbina a vapore, FTP431 alimentata da vapore ad alta pressione (HP a 102 bar). Per poter asportare ogni residua traccia di componenti ossigenati quali  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  (veleni per il catalizzatore di sintesi) e per abbassare la temperatura del gas aspirato dal 5° stadio del compressore miscela, prima di esso è stata inserita una unità di lavaggio ad ammoniaca liquida (situato tra il 4° e il 5° stadio del compressore) costituita da:

- una colonna di lavaggio C401;
- due scambiatori di cui un chiller E446 (scambio con un bagno di ammoniaca evaporante a 4 bar circa), ed uno del tipo gas-gas, E447.

Nella colonna C401 avviene il contatto con ammoniaca liquida proveniente da D501 così da ottenere lo scopo descritto e mantenere in aspirazione al 5° stadio una temperatura di circa 2 °C. L'ammoniaca liquida dopo essere stata in contatto con il gas si raccoglie sul fondo della C401 e in controllo di livello è inviata al D502 da dove, riunendosi con l'ammoniaca anidra prodotta dall'impianto, segue l'iter di quest'ultima fino allo stoccaggio.

#### **L'olio utilizzato dal compressore p431 viene degasato e i vapori ottenuti vengono convogliati, insieme a quelli provenienti dal p441, al lavaggio con acqua e successivamente al camino C48.**

La portata del gas di make up proveniente dalla mandata del 5° stadio del compressore (quindi a valle del lavaggio) è 202320  $\text{Nm}^3/\text{h}$ . La temperatura del gas è di circa 33 °C.

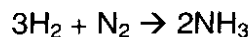
Poiché la reazione di produzione  $\text{NH}_3$  non avviene in un solo passaggio è necessario mantenere in circolazione il gas stesso mediante un circolatore. La portata del gas ricircolato è di circa 393740  $\text{Nm}^3/\text{h}$  alla temperatura di circa 36 °C e pertanto la quantità di gas alimentata al reattore R501, tra circolazione e gas di make up, è pari a circa 596060  $\text{Nm}^3/\text{h}$ . Questo gas viene riscaldato da 33 °C a circa 169 °C negli scambiatori gas-gas E502 (che raffreddano il gas di sintesi proveniente dalla caldaia E550).

La composizione della miscela gassosa che entra nell'R501 è la seguente (punto P7):



H<sub>2</sub> = 64,4%  
N<sub>2</sub> = 23,5%  
CH<sub>4</sub> = 6,1%  
Ar = 2,4%  
NH<sub>3</sub> = 3,6%

Il primo reattore di sintesi, R 501, ha tre letti di catalizzatore a base di ferro (46,7 m<sup>3</sup>).  
Il secondo reattore di sintesi, R 502, ha un solo letto dello stesso catalizzatore (65 m<sup>3</sup>)  
La reazione di formazione dell'ammoniaca è la seguente:



La reazione è esotermica ed il calore sviluppato viene recuperato parte per produrre vapore ad alta pressione (105 bar) in E 550 (1400 t/d circa), parte per preriscaldare il gas in ingresso R501, parte per preriscaldare l'acqua di alimento caldaie per produzioni di vapore a 105 bar (nello scambiatore E501).

La composizione della miscela gassosa uscita dal reattore R501 è la seguente (punto P8):

H<sub>2</sub> = 53%  
N<sub>2</sub> = 20%  
CH<sub>4</sub> = 7%  
Ar = 2,7%  
NH<sub>3</sub> = 17,3%

La composizione della miscela gassosa uscita dal reattore R502 è la seguente (punto P9):

H<sub>2</sub> = 49,1%  
N<sub>2</sub> = 18,8%  
CH<sub>4</sub> = 7,3%  
Ar = 2,8%  
NH<sub>3</sub> = 22%

Dato che la reazione di formazione dell' NH<sub>3</sub> non è completa, nella miscela all'uscita del reattore R502 rimane una frazione di gas non reagiti. Da questa miscela occorre separare l'ammoniaca formatasi e riciclare l'idrogeno e l'azoto non reagiti.

Questo viene ottenuto raffreddando successivamente, in più stadi, la miscela gassosa in uscita dal reattore fino a liquefare l' NH<sub>3</sub> prodotta. La miscela gassosa viene raffreddata passando prima in E550 (caldaia che produce vapore a 105 bar), poi negli scambiatori E501 A/B (che preriscaldano l'acqua di alimento caldaie), poi negli scambiatori E502 A/B (che riscaldano il gas in entrata al reattore R501), poi negli scambiatori E503 A/B (ad acqua di torre), poi in E504 (che riscalda la miscela dei non reagiti che vengono riciclati) ed infine in E505 ed E506 dove l'ammoniaca presente nella miscela gassosa condensa (chiller ad ammoniaca anidra lato mantello). L'NH<sub>3</sub> condensata viene separata dai gas non reagiti in D501. In questo separatore la pressione è 172 bar circa e la temperatura è - 2°C.

I gas non reagiti vengono preriscaldati dal passaggio in E504 e successivamente compression dal ricircolatore del compressore p431.



**Prima del ricircolatore è presente una linea per lo scarico in emergenza del gas in torcia C7.**

Dopo la compressione i gas non reagiti vengono miscelati con il make up, proveniente dalla mandata di quinto stadio del compressore p431, e successivamente alimentati al reattore R501.

L'ammoniaca separata in D501 viene depressurizzata a circa 20 bar passando attraverso la valvola di regolazione e successivamente mandata nel separatore D502. La maggior parte dei gas disciolti nell'ammoniaca anidra si liberano in questo separatore e vengono raffreddati in E508A (chiller ad ammoniaca anidra), dove condensa la maggior parte dell'ammoniaca contenuta nel gas stesso. Questa si separa in D505 e rifluisce in D502.

Il gas di espansione proveniente da D505 (circa 900 Nm<sup>3</sup>/h) viene mandato a lavare in colonna insieme al gas di espansione proveniente da D506.

Dal D502 l'ammoniaca viene depressurizzata a circa 1,3 bar, passando attraverso la valvola di regolazione, e poi mandata nel separatore D503. In questo separatore parte dell'ammoniaca presente vaporizza e pertanto viene mandata a liquefare (il gas viene aspirato dal 1° stadio del p441, compresso fino a circa 20 bar e successivamente raffreddato).

La temperatura dell'ammoniaca anidra separata in D503 è di circa -30°C.

Dal D503 l'ammoniaca viene mandata al serbatoio criogenico D151 mediante le pompe G501.

Una piccola parte dell'ammoniaca proveniente dal separatore D501 viene utilizzata nel circuito frigorifero per raffreddare il gas in uscita dal reattore di sintesi e quello in aspirazione al 5° stadio del p431.

Gli inerti contenuti nel gas di circolazione vengono eliminati in continuo dal ciclo di sintesi, nella sezione di raffreddamento, mediante spurghi che vengono inviati all'impianto a membrane e successivamente all'impianto IGI (impianto di recupero idrogeno e argon).

Lo spurgo è circa 15000 - 18000 Nm<sup>3</sup>/h e viene effettuato tra i chiller E505 ed E506. La maggior parte dell'ammoniaca contenuta nel gas di spurgo viene condensata nel refrigerante E507 (chiller ad ammoniaca anidra), separata nel serbatoio D504, ed inviata nuovamente alla linea di ingresso del separatore D501.

L'idrogeno che viene recuperato dall'impianto IGI e dall'impianto membrane (in totale 8410 Nm<sup>3</sup>/h) viene recuperato in aspirazione al secondo stadio di compressione del p431.

#### Circuito frigorifero:

E' necessario per la liquefazione dell'ammoniaca in uscita dai reattori (nei chiller E505 ed E506) e per raffreddare il gas in aspirazione al 5° stadio del p431 (chiller E446).

Le frigorifiche vengono ottenute tramite l'espansione e la conseguente evaporazione di parte dell'ammoniaca prodotta.

L'espansione e la conseguente evaporazione avviene in 3 stadi a 3 pressioni diverse corrispondenti alle temperature di 4°C (ammoniaca a 4 bar evaporata nei chiller E505 ed E446), -7° C (ammoniaca a 2 bar evaporata nel chiller E506), -30° C (ammoniaca a 1,3 bar evaporata nel D503 e ammoniaca evaporata nei chiller E507 ed E508 A/B).



L'ammoniaca gassosa evaporata viene ricompressa (in stadi diversi a seconda delle diverse pressioni) dal p441 fino a circa 20 bar. A questa pressione il gas viene raffreddato negli scambiatori E509 (ad acqua di torre) dove si ha la condensazione dell'ammoniaca presente. L'ammoniaca liquida viene raccolta nel serbatoio D510 che viene utilizzato per alimentare i chiller. I vapori ammoniacali liberatisi in D510 vengono raffreddati in E508 B, dove la maggior parte dell'ammoniaca condensa, e successivamente mandati al separatore D506. L'ammoniaca liquida proveniente dal separatore viene refluita in D510 mentre i vapori, circa 200 Nm<sup>3</sup>/h, vengono mandati, insieme a quelli provenienti dal D505, al lavaggio in colonna. La miscela dei due gas provenienti dai due separatori D505 e D506 (circa 1100 Nm<sup>3</sup>/h) contiene ammoniaca che viene assorbita in colonna C501 con acqua demineralizzata. Il gas viene utilizzato come combustibile ai bruciatori della caldaia Breda (sez. 1.a).

L'ammoniaca liquida raccolta nel serbatoio D510 viene mandata nel lato mantello dei chiller E505 ed E446 dove avviene l'espansione a circa 4 bar (l'ammoniaca evaporata viene nuovamente mandata in aspirazione del terzo stadio del compressore p441 e nuovamente liquefatta, dopo la compressione, grazie al raffreddamento).

Parte dell'ammoniaca liquida nel lato mantello di E505 è trasferita nel chiller E506 dove l'ammoniaca si espande a circa 2 bar (l'ammoniaca evaporata viene mandata in aspirazione del secondo stadio del p441 e nuovamente liquefatta, dopo la compressione, grazie al raffreddamento).

Una piccola parte dell'ammoniaca liquida in E506 viene trasferita ai chiller E507 ed E508 A/B dove l'ammoniaca si espande a 1,3 bar circa (l'ammoniaca evaporata viene mandata, insieme a quella proveniente dal D503, in aspirazione del secondo stadio del p441 e nuovamente liquefatta, dopo la compressione, grazie al raffreddamento).

**L'olio utilizzato dal compressore p441 viene degasato e i vapori ottenuti vengono convogliati, insieme a quelli provenienti dal p431, al lavaggio con acqua e successivamente al camino C48.**

#### **1.d) Stoccaggio ammoniaca anidra, Stazione di pompaggio Pipeline di NH<sub>3</sub> Ferrara-Ravenna e Stazione di carico autobotti e ferrocisterne**

##### Stoccaggio ammoniaca anidra:

E' essenzialmente costituito da:

- un serbatoio criogenico cilindrico verticale, D151, doppia parete, capacità 10.000 t, temperatura -33 °C, pressione 400 mm;
- tre compressori alternativi per la ricompressione e liquefazione dell'ammoniaca gas, p151/2/3;
- sei pompe per la ripresa: tre a impianto urea, tre a rampe di carico ATB e Ferrocisterne;
- un sistema di torce;
- scambiatori vari;
- un impianto fisso antincendio;
- un rilevatore automatico per presenze di NH<sub>3</sub> nell'ambiente (nasi);
- un sistema di telecamere a circuito chiuso;
- un sistema di antintrusione con allarme in portineria.



L'ammoniaca liquida, che proviene dall'impianto di produzione, viene stoccata nel serbatoio D151 alla temperatura di  $-33^{\circ}\text{C}$  (pari alla temperatura di ebollizione).

Il serbatoio è del tipo a tetto fisso, con doppio fondo, doppio mantello e tetto interno, piano, sospeso al tetto esterno semisferico.

È posto all'interno di un bacino di contenimento alto 2,8 metri, dimensionato per contenere l'intera capacità del serbatoio.

L'intercapedine tra i due mantelli funge da controserbatoio di contenimento nel caso di fessurazione o rottura del mantello interno, che normalmente contiene il liquido.

Il mantello esterno è coibentato esternamente con mattonelle di foam-glass; il tetto sospeso è coibentato con lana di vetro ed il fondo con mattonelle di foam-glass.

Il serbatoio ha una capacità geometrica di 16.500 mc ed è atto a contenere 10.000 t di  $\text{NH}_3$  liquefatta.

La pressione di progetto è di 700 mm di c.a., la pressione massima di esercizio è 500 mm di c.a., mentre la pressione di normale esercizio varia da 90 a 350 mm di c.a..

Al serbatoio sono connesse le seguenti apparecchiature di servizio:

- 3 pompe per estrazione ed invio ammoniaca liquida all'impianto urea;
- 2 pompe per estrazione ed invio ammoniaca liquida al carico autoferrocisterne;
- 3 pompe per estrazione ed invio ammoniaca liquida al terminale pipeline che invia l'ammoniaca a Ravenna;
- un gruppo refrigerante, atto a condensare i vapori che si sviluppano per scambio termico con l'esterno;
- una torcia, dotata di piloti sempre accesi, alta 50 metri, collegata direttamente al tetto del serbatoio ed alle valvole di sicurezza per la eliminazione mediante combustione degli eventuali sfiati di ammoniaca.

La linea di uscita dell'ammoniaca liquefatta dal serbatoio si trova sul fondo ed è unica. Sul prolungamento di tale linea, all'esterno del bacino di contenimento, si trovano gli stacchi per le pompe di cui sopra.

Ogni gruppo di pompe confluisce su un'unica linea di invio.

In ingresso al serbatoio, sulla parte alta dello stesso, in corrispondenza della zona dei vapori, si trovano:

- linea arrivo ammoniaca liquefatta da impianto ammoniaca
- linea aspirazione vapori al ciclo frigorifero
- linea immissione ammoniaca liquefatta dal ciclo frigorifero
- linee di riciclo da pipeline, carico ATB/FC, invio ad impianto urea
- valvole di sicurezza.

Il serbatoio ed il controserbatoio sono stati costruiti con un materiale atto a resistere fino a  $-50^{\circ}\text{C}$  ed in accordo con le raccomandazioni delle norme API 620, appendice R.



Stazione di pompaggio pipeline NH<sub>3</sub> Ferrara-Ravenna:

Provvede ad inviare l'ammoniaca attraverso un sistema di pompe di spinta dal serbatoio criogenico agli impianti Acido Nitrico e Concimi Complessi dell'EniChem Agricoltura di Ravenna.

La potenzialità di invio della stazione di pompaggio è di 300.000 t/a.

Il terminale realizzato all'interno dello Stabilimento Yara Italia di Ferrara, consiste in una stazione di pompaggio attrezzata per il prelievo dello stoccaggio già esistente e l'invio controllato di ammoniaca anidra allo Stabilimento EniChem di Ravenna collegandosi alla pipeline appositamente realizzata.

La stazione di pompaggio è installata in un impianto esistente a valle di un riscaldatore e di 3 pompe booster esistenti che garantiscono all'aspirazione delle 3 nuove pompe di spinta la pressione di 16 bar rel. e la temperatura di +5°C.

Sebbene tali valori di pressione e temperatura siano garantiti si è installata una valvola riduttrice di pressione per mantenere a valle della stessa la pressione di 16 bar rel. in quanto si prevedono anche altri impieghi delle pompe booster esistenti in dipendenza delle necessità operative degli impianti esistenti nello Stabilimento di Ferrara.

La massima pressione prevista alla mandata delle pompe booster esistenti è di 20 bar rel. Si è installato inoltre un termostato di misura che provoca un blocco di stazione quando la temperatura scende sotto il set prefissato.

Inoltre le tubazioni sono coibentate per evitare lo sgocciolamento e la susseguente corrosione esterna prodotta dal bagnasciuga della tubazione.

Al fine di poter implementare una sequenza in automatico o comunque a distanza di sicurezza della Stazione di pompaggio nel suo insieme, sono installate valvole motorizzate.

La stazione di spinta consiste in 3 pompe: 2 pompe principali A/B una in operazione ed una in riserva con portata di 63 m<sup>3</sup>/h in grado di soddisfare la capacità di trasporto del sistema ed una pompa di minima con una portata di 30 m<sup>3</sup>/h in grado di soddisfare i vari assetti produttivi degli impianti di Ravenna in dipendenza del programma di fermata impianti e garantire la portata minima in condotta di 1,38 kg/s (5000 kg/h) che rappresenta anche la quantità massima di ammoniaca che può essere inviata nel serbatoio criogenico di Ravenna nel caso di fermata contemporanea di tutti gli impianti utilizzatori di Ravenna (fermata programmata limitatamente ad una durata di 2 giorni anno), ciò non esclude che in condizioni di assoluta emergenza la linea unitamente alla valvola limitatrice di flusso possano essere usate in una portata di 1,38 kg/s (5000 kg/h) nel serbatoio criogenico.

Il mantenimento in moto della condotta ammoniacca è una condizione di sicurezza di tutto il sistema delle condotte.

Tuttavia sulla tubazione di immissione al serbatoio criogenico è installata una valvola di blocco che interrompe l'invio di ammoniaca al serbatoio a seguito di una condizione di blocco dell'impianto criogenico esistente di Ravenna.

Fa parte del terminale anche una trappola di lancio del pig che serve per poter effettuare uno svuotamento completo o parziale della condotta con una procedura d'emergenza completamente manuale da effettuarsi a seguito di anomalie non altrimenti risolvibili.



L'operazione è completamente manuale e consisterà in un intervento in campo dove si rimuoverà il disco ad "otto" d'entrata della trappola, e di seguito si dovrà operare in modo da porre il compressore in riciclo affinché la pressione a monte della valvola di riduzione di pressione a valle sia tale da adattarsi alle condizioni di linea; si dovrà comunque evitare la vaporizzazione dell'ammoniaca in linea.

Carico Autobotti e Ferrocisterne di ammoniaca liquida:

E' costituito da:

- tre rampe di carico autobotti;
- tre rampe di carico ferrocisterne.

L'ammoniaca viene inviata tramite tre pompe dal serbatoio criogenico D151.

L'area di travaso via terra è ubicata a sud degli impianti di produzione e dista circa 450 metri dal serbatoio di stoccaggio.

E' costituita da due stazioni di carico:

- una esclusivamente adibita al carico di autobotti e autoarticolati
- l'altra, attrezzata per il carico di ferrocisterne, può essere utilizzata anche per il carico di autobotti

L'ammoniaca liquida viene prelevata dal serbatoio criogenico D151. Due pompe, più una terza di riserva, con portata di 100 m<sup>3</sup>/h cadauna, inviano l'ammoniaca tramite tubazione DN 150 alle rampe di carico per autobotti e ferrocisterne; l'ammoniaca, prima del carico, viene fatta passare in un riscaldatore, che mantiene il liquido ad una temperatura intorno a 5°C.

Il travaso viene eseguito a ciclo chiuso; la polmonazione delle cisterne, durante la fase di carico, viene assicurata per ciascun punto di travaso da una linea DN 50 collegata ad un collettore DN 80 che ritorna al serbatoio di stoccaggio.

Il carico dei mezzi, al quale provvede una squadra di due operatori ed un supervisore, viene effettuato uno alla volta mediante collegamenti snodabili, sia per le linee di caricamento NH<sub>3</sub> che di polmonazione.

Un sistema di caricamento posto nella sala di controllo locale, costituito da processore con peso da caricare predeterminato, doppio sistema di pesatura (pesa a celle di carico e misuratori magnetici di linea) e sistema di regolazione del flusso, provvede al carico in automatico del mezzo mediante regolazione di apposita valvola predisposta per caricamento rapido (durante il carico) e lento (fine carico).

**Tutti i tratti di linea intercettabili sono dotati di valvola di sicurezza sfiatata al collettore di torcia (C10).**

**1.e) Torri di raffreddamento e sezione di chiarificazione**

Gli impianti NH<sub>3</sub> ed UREA sono dotati di numerosi scambiatori di calore, molti dei quali usano come fluido refrigerante l'acqua. Viste le alte quantità in gioco (circa 33.000 mc/h di acqua di raffreddamento) per limitare al max sia l'impatto ambientale che il costo di esercizio è stato realizzato un circuito chiuso, condizionato, con parziale reintegro continuo.





Il circuito è essenzialmente costituito da n° 9 torri in parallelo con n° 9 ventilatori per aria atmosferica sulla sommità ( P 851 A ÷ I). Ogni torre ha n° 2 semicelle con riempimenti in parte con piatti orizzontali di plastica. Sulla parte bassa delle torri esiste un bacino di raccolta (comune a tutte le 9 torri ) che confluisce nella zona di aspirazione delle pompe di circolazione G 851 A ÷ E ( sono 5, di cui normalmente 4 in marcia ) e della pompa G 852.

Con il circuito in esercizio la quantità totale di acqua tra: vascone - scambiatori e tubazione è pari a circa 10.000 mc. L'acqua calda sul collettore di ritorno, ad una temperatura di circa 40 °C ed una pressione pari a circa 1,7 bar sale sulla sommità delle torri e, mediante i 18 distributori, si divide sulle 18 semicelle dove viene finemente distribuita e frazionata in piccole particelle sui riempimenti in plastica precipitando verso il basso nel vascone di raccolta. Durante la caduta l'acqua viene attraversata dall'aria ambiente aspirata dai ventilatori.

Il raffreddamento dell'acqua avviene in parte per effetto di scambio termico con l'aria ambiente ed in parte cedendo il calore di vaporizzazione per portare alla saturazione l'aria ambiente aspirata dai ventilatori (**fino a circa 450 m<sup>3</sup>/h di H<sub>2</sub>O vaporizzata**). L'acqua così raffreddata che si raccoglie nel vascone sottostante ha mediamente una temperatura di 9°C più bassa e può essere ripompata in ciclo ad una pressione di circa 3,8 ÷ 4 bar dalle pompe G 851 A ÷ E.

Il circuito è fornito di uno scarico continuo "blow down" che serve per tenere controllate le concentrazioni dei sali (durezza calcica e durezza totale) e dei condizionanti.

**Il blow down delle acque di raffreddamento (circa 120 m<sup>3</sup>/h) viene mandato al collettore 1 che scarica al canale Boicelli.**

Le perdite di acqua subite per evaporazione, trascinamenti, spurghi volontari (blow-down) e spurghi fatali (perdite e varie) vengono reintegrate in continuo mediante acqua chiarificata dalla pompa G 853 attraverso un doppio filtro a sabbia PF 852 A ed il controllore di livello LIC 8508.

Una frazione dell'acqua di torre viene filtrata in continuo su un doppio filtro a sabbia simile a quello dell'acqua chiarificata (PF 852 B) mediante l'utilizzo della pompa G 852 che la preleva dal bacino.

Ambedue i doppi filtri a sabbia (PF 852 A/B) sono muniti di un sistema automatico di controlavaggio che si innesca per alto  $\Delta P$  dovuto allo sporcamento del letto di sabbia.

Le acque di controlavaggio di tali filtri sono convogliate in una vasca, che funziona da buffer tank, per poi essere prelevate e tramite pompa, rimandate all'interno delle vasche di decantazione dei fanghi del chiarificatore (vedi punto seguente chiarificatore acqua di Po).

L'approvvigionamento idrico dell'acqua di Po per lo stabilimento è di circa 1150 m<sup>3</sup>/h, come riportato nello schema a blocchi Sez. 1.e dell'All. A.25., così suddivisi:

- Circa 850 m<sup>3</sup>/h vengono mandati all'impianto di chiarificazione (l'acqua chiarificata che viene utilizzata come make-up del circuito di raffreddamento è circa 530 m<sup>3</sup>/h mentre i rimanenti 320 m<sup>3</sup>/h vengono mandati all'impianto di demineralizzazione dell'acqua gestito da una società terza (impianto di osmosi inversa).

**Le acque di scarico dell'impianto osmosi (circa 140 m<sup>3</sup>/h) vengono mandate al collettore 1 che scarica al canale Boicelli.**



- Circa 300 m<sup>3</sup>/h vengono utilizzati come acque di raffreddamento non trattate (120 m<sup>3</sup>/h vengono utilizzati per lavare la CO<sub>2</sub> nello scambiatore E936 e 200 m<sup>3</sup>/h circa vengono utilizzati per raffreddare i blow down delle caldaie (D201, B601 ed E550). **Queste acque (circa 320 m<sup>3</sup>/h) vengono poi scaricate al collettore 1.**

#### Dosaggio additivi per le acque di raffreddamento

##### ACIDO SOLFORICO

Il quantitativo da dosare viene determinato in base alla necessità di mantenere un pH costante e pari a 7-7,5; il prodotto viene dosato mediante pompa dosatrice prelevandolo da un serbatoio dedicato.

##### IPOCLORITO DI SODIO

La quantità di ipoclorito di sodio da dosare dipende dalle caratteristiche dell'acqua in circolazione. Il tenore di cloro libero residuo viene mantenuto intorno a 0,1 - 0,15 ppm (può variare in funzione della stagione).

##### DISPERDENTE DI SOLIDI SOSPESI

Si tratta di un polimero organico, il quantitativo da dosare viene determinato in base alla quantità di solidi sospesi nell'acqua di torre, generalmente viene mantenuto attorno 6 - 7 ppm.

##### PRODOTTO A BASE DI ACIDO FOSFORICO

Si tratta di un inibitore di corrosione, il quantitativo da dosare viene determinato in base alla necessità di mantenere un tenore tra i 10 e i 13 ppm espressi come PO<sub>4</sub>.

##### PRODOTTO A BASE DI BROMO

Si tratta di uno sterilizzante per controllare la crescita algale, il quantitativo da dosare viene determinato in base alla necessità di tenere un valore di unità formanti colonie per millilitro, generalmente il suo valore viene mantenuto ad un tenore di 0,5 - 1 ppm come Br.

#### CHIARIFICATORE ACQUA DI PO

##### Descrizione

Il flocculatore a riciclo di fango è costituito da una vasca circolare in cemento di D 24000 mm. e 3200 m<sup>3</sup> e suddivisa in tre zone:

**Zona centrale** costituita da una colonna in cemento cava all'interno, rastremata a mò di venturi e provvista di finestre superiori per il passaggio dell'acqua e del fango, nella quale avviene la miscelazione e coagulazione.

Una **zona coassiale** alla prima, determinata da un cilindro rastremato verso il basso, nella quale si ha una lenta agitazione dell'acqua e del fango, così da ottenere la flocculazione.

Una **zona anulare**, compresa fra quella di flocculazione ed il bordo esterno della vasca nella quale l'acqua salendo verso l'alto realizza la chiarificazione.

La parte in movimento è costituita da:

Pompa ad elica, in asse all'apparecchio, in corrispondenza della zona di miscelazione e coagulazione.

Ponte raschiafango girevole imperniato su di una ralla appoggiata sulla colonna circolare e trascinato in periferia da apposito carrello azionato da motoriduttore elettrico al quale è fissato un gruppo di lame raschiafango che strisciano sul fondo leggermente conico della vasca dell'apparecchio e spostano verso la fossa centrale il fango depositato sul fondo.

Il chiarificatore è alimentato da acqua di Po che viene fornita dalla rete di stabilimento.



### **Principio di funzionamento**

L'acqua grezza, addizionata di coagulante entra nella zona centrale e viene a contatto con il coagulante entrato precedentemente e mantenuto in riciclo da una pompa ad elica.

Il riciclo avviene in tre fasi:

una intensa miscelazione in corrispondenza dell'elica in modo da realizzare intimo contatto tra l'acqua entrante ed il flocculante ad essa addizionato;

la coagulazione dei colloidali dispersi e l'inizio della loro aggregazione, sempre nella zona centrale al disopra dell'elica, con moto intensamente vorticoso;

l'ingrossamento degli aggregati nella zona di flocculazione nella quale l'acqua arriva lentamente attraverso le finestre della zona centrale.

La ricircolazione del fango, in parte provocata dall'acqua grezza in ingresso per effetto Venturi, è forzata, come detto, dalla pompa ad elica che è dimensionata in modo che la miscela di flocculato e l'acqua grezza venga riciclata circa cinque volte. In questo modo si ha un prolungato contatto fra i fiocchi grossi delle prime reazioni ed i piccoli fiocchi dell'acqua in ingresso.

L'acqua, dopo il riciclo di flocculazione, passa alla zona di chiarificazione in corrispondenza della rastrematura inferiore della zona di flocculazione subendo una decisa inversione di flusso.

Succede che, per forza di inerzia, i fiocchi più pesanti vengono ripresi dall'elica o cadono nella vasca fanghi, mentre l'acqua inverte di 180° e passa alla zona di chiarificazione.

I fiocchi trascinati vengono poi rilasciati quando la velocità dell'acqua, forte allo sbocco, decresce rapidamente per l'aumento della sezione di passaggio.

Le vasche fanghi vengono poi periodicamente vuotate tramite un sistema di aspirazione e compattazione a cura di una ditta specializzata che li consegna ad una società di trattamento a mano a mano che questi vengono prodotti, tali fanghi sono poi inviati a recupero e/o riciclo.

### **Dosaggio additivi**

#### **POLICLORURO DI FERRO**

Serve ad abbattere il tenore di solidi sospesi, il quantitativo da dosare viene determinato in base alla qualità dell'acqua in arrivo dal Po. Il tenore di ferro in uscita è generalmente mantenuto attorno a 0,5 ppm.

#### **IPOCLORITO DI SODIO**

Serve come agente sterilizzante per controllare la crescita algale, la quantità di ipoclorito di sodio da dosare dipende dalle caratteristiche dell'acqua grezza in arrivo (può variare in funzione della stagione). Il tenore di cloro libero residuo in uscita dal chiarificatore viene mantenuto intorno a 0,2 - 0,3 ppm.

#### **POLIELETTROLITA A BASE DI POLIMERO**

Serve ad abbattere il tenore di solidi sospesi, il quantitativo da dosare viene determinato in base alla qualità dell'acqua in arrivo dal Po, e viene mantenuto tra 1 e 2 ppm.

### **1.f) Trattamento acque di caldaia e produzione di vapore**

#### **Trattamento acque di caldaia:**

Provvede al recupero delle condense di processo provenienti dagli impianti ammoniaci, urea e CO<sub>2</sub> e delle condense delle turbine a vapore.

L'impianto di trattamento delle condense è essenzialmente costituito da:

- una colonna di distillazione (C750) che tratta le condense di processo provenienti dall'impianto ammoniaci;



- un impianto di trattamento condense gestito da una società terza con tre letti misti (resine scambioioniche) che tratta tutte le condense che vengono recuperate (condense di processo provenienti dalla colonna di distillazione, condense di processo provenienti dall'impianto urea e condense provenienti dalle turbine);
- due serbatoi di stoccaggio per acqua demi da 2.000 m<sup>3</sup> ciascuno D706;
- scambiatori e pompe varie per dosaggio e movimento acqua.

Le condense delle turbine a vapore provengono dai condensatori E916 (che raccoglie le condense provenienti dalla turbina FTP901), E401 (che raccoglie le condense provenienti dalle turbine FTP431, FTP441 ed FTP421), E710 (che raccoglie le condense provenienti dalle turbine FTG701 ed FTG702) ed E310 (che raccoglie le condense provenienti dalla turbina FTG301). Queste condense vengono mandate al trattamento di demineralizzazione gestito da una società terza che restituisce le condense trattate.

Le condense di processo dell'impianto urea provenienti dalla sezione di distillazione delle acque di processo (sez.2.c) vengono mandate all'impianto consortile di trattamento acque e pertanto in linea 1 (vedi schema a blocchi sez. 2.c in All. A.25).

Le condense di processo dell'impianto ammoniaca provengono dalle sezioni di decarbonatazione e metanazione (sez. 1.b). Queste condense prima di essere inviate al trattamento di demineralizzazione (insieme alle condense delle turbine e alle condense provenienti dall'impianto urea), vengono pretrattate nella colonna di distillazione C750. In questa colonna il vapore a media pressione (65000 Kg/h a 38 bar e circa 361 °C) "lava" in controcorrente le condense. Il vapore utilizzato viene successivamente mandato al reformer primario.

Le condense che si raccolgono sul fondo della colonna C750 vengono raffreddate ed inviate all'impianto di demineralizzazione insieme alle altre condense prima di essere nuovamente utilizzate come alimento alle caldaie.

L'acqua demineralizzata proveniente dall'impianto di trattamento della società terza, circa 370000 Kg/h, viene stoccata nei serbatoi D706 insieme al make-up proveniente dall'impianto Osmosi inversa (circa 180 m<sup>3</sup>/h).

L'acqua viene poi prelevata da questi due serbatoi, mediante le pompe G714, e mandata al degasatore D701, dopo un preriscaldamento fino a 107 °C effettuato negli scambiatori E706B, E302 (che raffredda la CO<sub>2</sub> che esce dalla testa della colonna C301) ed E304 (che raffredda la soluzione di decarbonatazione).

La degasazione viene effettuata utilizzando vapore a bassa pressione.

L'acqua, alla temperatura di 115 °C, viene aspirata sul fondo del D701 e mandata dalle pompe G701 allo steam drum di processo D201 e alla caldaia E550 e dalle pompe G702 alla caldaia Breda. La pressione di mandata delle pompe è di circa 105 bar.

L'acqua di alimento dello steam drum di processo e della caldaia E550 viene preriscaldata fino a circa 319 °C negli scambiatori E205 (all'interno della canale fumi del forno di reforming), E501 (che raffredda il gas di sintesi a valle dei due reattori R501 ed R502) ed E211 A/B/D (che raffreddano il gas che entra nel convertitore a bassa temperatura).

L'acqua che alimenta la caldaia E550 è circa 57000 Kg/h mentre quella che alimenta le caldaie E208 A/B ed E210 è circa 250000 Kg/h.



#### Trattamento delle acque di caldaia:

Le acque di caldaia vengono normalmente trattate con i normali additivi previsti per questo tipo di produzione vapore ad alta e media pressione e cioè:

- un trattamento di eliminazione dell'ossigeno disciolto attraverso l'uso di un prodotto specifico il cui dosaggio viene determinato attraverso l'analisi dello stesso sulle acque alimentate per tenere un valore di 1 - 2 ppm.
- un agente polimerico disperdente e di rilascio fosfati contro la corrosione il cui dosaggio viene determinato attraverso l'analisi dello stesso sulle acque di blow-down per tenere un valore di 1 - 2 ppm espresso come  $PO_4$ .

#### Produzione vapore:

E' essenzialmente costituito da:

- quattro caldaie di recupero calore di processo (che producono circa 260 t/h di vapore), E-208 A/B, E-210 e E550;
- una caldaia ausiliaria Breda (già riportata in sez. 1.a);
- un degasatore termo-fisico, D-701;
- quattro pompe di alimentazione di cui due azionate da turbina a vapore (G701 A/B e G702 A/B);
- pompe e scambiatori vari per il condizionamento.

Provvede alla produzione di tutto il vapore necessario all'area Yara Italia.

Il vapore prodotto è a 102 bar e 490 °C.

Il vapore a 102 bar proveniente dallo steam drum di processo (240000 Kg/h) e quello proveniente dalla caldaia E550 (52000 Kg/h) vengono miscelati e surriscaldati fino a 495 °C in E250 (che raffredda il gas che entra al convertitore ad alta temperatura) e in E203 A/B (scambiatori che recuperano calore all'interno della canale fumi del forno di reforming).

Il vapore proveniente dal processo (in totale 292000 Kg/h) dopo il surriscaldamento viene miscelato con quello proveniente dalla caldaia Breda (circa 125000 Kg/h).

La quantità di vapore a 102 bar necessaria per la marcia dell'impianto è di circa 417000 Kg/h (347000 Kg/h sono necessari alla turbina del compressore del gas di sintesi, FTG431, e 70000 Kg/h sono necessari alla turbina del compressore della  $CO_2$  da inviare all'impianto urea, FTG901).

La quantità di acqua di alimento caldaie è quindi circa 437000 Kg/h (circa 20000 Kg/h sono le portate complessive di tutti i blow down delle acque di caldaia).

Le condense di processo recuperate dall'impianto ammoniacca sono circa 80000 Kg/h.

Le condense recuperate dalle turbine sono circa 290000 Kg/h.

#### **1.g) Produzione aria strumenti e compressione e stoccaggio azoto**

##### Produzione aria strumenti:

E' essenzialmente costituita da:

- due compressori;
- due reattori ad allumina attivata;
- scambiatori e ventilatori vari.



Provvede alla produzione dell'aria strumenti a 7 bar.

Stoccaggio e compressione azoto:

Prende l'azoto dalla rete di Stabilimento e dall'impianto Argon.

E' essenzialmente composto da:

- un gasometro a campana, D-751, da 25.000 m<sup>3</sup>;
- tre compressori, P-751, P-752, P-753, che comprimono l'azoto a 7 bar i primi due ed a 250 bar il terzo;
- un serbatoio polmone di sicurezza, D-753, da 14 m<sup>3</sup> caricato a 250 bar.



## 2) IMPIANTO UREA

E' un impianto monolinea di tecnologia Tecnimont-EniChem Agricoltura, dalla potenzialità di 1650 t/d di urea granulare.

Nel 1988 è stato realizzato un revamping della sezione di sintesi con inserimento del loop I.D.R. (Isobaric Double Recycle) formato da un reattore, due strippers ed uno scambiatore con recupero di calore per la formazione di vapore a 6 bar.

Nel 1990 è stata inserita la sezione di granulazione consentendo la graduale riduzione dell'utilizzo della Torre di Prilling e la produzione di urea con caratteristiche soddisfacenti le richieste del mercato.

Nel 1992 è stata inserita la sezione Idrolisi acque ureiche che consente il recupero delle condense di processo all'interno dell'impianto, sospendendo l'invio di tali condense al trattamento acque (biologico).

Inoltre è stato inserito l'abbattimento dell' $\text{NH}_3$  presente nei fumi provenienti dai serbatoi di stoccaggio delle soluzioni ammoniacali ed ureiche per ridurre sempre le emissioni al camino. Nella stessa ottica sono stati convogliati in torcia gli scarichi di tutti i collettori  $\text{NH}_3$ .

Il processo si sviluppa attraverso le seguenti sezioni:

- 2.a) **Compressione reagenti e sintesi urea (tradizionale e IDR);**
- 2.b) **Distillazione a pressione decrescente (70-12-2,5 bar) della soluzione ureica;**
- 2.c) **Concentrazione sotto vuoto;**
- 2.d) **Granulazione, rimozione polveri e ammoniaca e stoccaggio solfato ammonico;**
- 2.e) **Distillazione acque di processo (ureiche ed ammoniacali);**
- 2.f) **Stoccaggio Urea/ripresa prodotto/insacco/spedizioni.**

### **2.a) Compressione reagenti e sintesi urea**

L'impianto prevede due tipi di marcia che si differenziano fra loro per il diverso assetto della sezione di sintesi, mentre le rimanenti parti d'impianto restano sostanzialmente invariate!!

#### *Impianto tradizionale*

La sezione di sintesi è costituita dal reattore R901.

#### *Impianto I.D.R.*

Prevede l'adozione della tecnologia IDR (Isobaric Double Recycle), e la sezione di sintesi comprende le seguenti apparecchiature principali:

- reattore R1001
- 2 strippers E1001/E1002
- condensatore E1003
- separatore D1001



- preriscaldatore NH<sub>3</sub> E1004

Il processo Tecnimont è a riciclo totale, per cui offre il vantaggio che l'impianto è autosufficiente poiché non ha bisogno di altri utilizzatori per gas e liquidi di coda.

La separazione delle materie prime non reagite dall'urea ottenuta nel reattore viene effettuata in tre stadi a pressione decrescente.

La separazione viene ottenuta in ogni stadio tramite una espansione, seguita da un riscaldamento della soluzione prima che questa entri in un separatore.

Nel separatore si deposita sul fondo per gravità, mentre le materie prime non reagite, lasciano il separatore in forma di gas per essere poi condensate e riciclate nuovamente al reattore.

#### Compressione reagenti

L'NH<sub>3</sub> proveniente dallo stoccaggio criogenico (sez. 1.d), a 22 bar e -33°C, viene preriscaldato e poi compresso nelle pompe G901 a 220 bar. La CO<sub>2</sub> proveniente dalla sezione di decarbonatazione dell'impianto ammoniacale (sez. 1.b), a 0,16 bar e 45°C, viene compressa nel compressore p901 a 220 bar. Entrambi i reagenti vengono inviati poi nella sezione di sintesi.

L'olio utilizzato dal compressore p901 viene degasato e i vapori vengono convogliati al camino C62.

#### Sintesi impianto TRADIZIONALE

Le condizioni di lavoro nel reattore R901 sono:

- pressione: 200 bar
- temperatura: 195°C

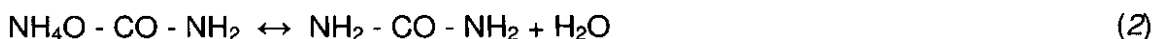
Al reattore R-901 vengono inviate:

- NH<sub>3</sub> tramite la pompa G901
- CO<sub>2</sub> tramite il compressore p901
- Carbammato di riciclo tramite le pompe G902

La reazione di formazione dell'urea è la seguente:



con reazione esotermica è praticamente completa, e poi di disidratazione del carbammato:



con reazione di equilibrio lievemente endotermica e la formazione di urea.  
La soluzione in uscita da reattore al 33% di urea.





### Sintesi impianto IDR

Al reattore R1001 vengono inviate:

- NH<sub>3</sub> tramite le pompe G901
- Carbammato proveniente da D1001
- Gas provenienti da E1001

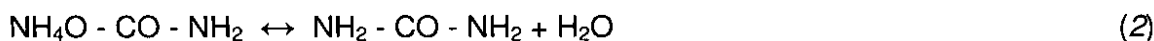
Le condizioni di lavoro del reattore sono:

- pressione: 200 bar
- temperatura: 195 °C

La soluzione risultante, reagisce formando urea secondo la reazione di formazione del carbammato:



La reazione esotermica è praticamente completa, e di disidratazione del carbammato:



Con reazione di equilibrio lievemente endotermica.

La soluzione in uscita dal reattore va ai due strippers E1001, E1002, che lavorano ad una temperatura di 205 °C.

Il gas in uscita da E1001 ritorna al reattore, il gas in uscita da E1002 va al condensatore carbammato E1003.

In E1003 oltre ai gas di E1002 entra anche il carbammato di riciclo e parte dell'ammoniaca. I gas condensano a 180 °C e dopo separazione in D1001, il liquido ritorna al reattore, gli incondensabili vengono inviati al 1° stadio di distillazione.

In E1003 il calore di condensazione dei gas viene sfruttato per produrre vapore a 6 bar.

Per evitare corrosione in tutte le apparecchiature del ciclo vengono inviate acqua ossigenata ed aria.

Il loop IDR, è un processo a riciclo totale funzionante con un rapporto molare NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>, nel reattore di sintesi, di 3,65 - 4,2 ed alla pressione di 200 bar.

La tecnologia IDR ha un grado di conversione (70%) superiore rispetto alla tecnologia tradizionale (60%).

Pertanto tale tecnologia è caratterizzata da bassi consumi energetici e da un facile riciclo delle sostanze non reagite al reattore.

## **2.b) Sezioni di distillazione a pressioni decrescenti**

### 1° stadio distillazione

Viene esercito ad una pressione di 70 bar.



La soluzione proveniente dal reattore entra nel distillatore E901, dove viene riscaldata a 185°C utilizzando vapore a 24 bar.

La miscela liquido-vapore formatasi entra nel separatore D901, dove il liquido (soluzione ureica al 50%) si deposita sul fondo per gravità, mentre i gas separati vengono condensati in E902 ed E902 bis.

Il carbammato di ammonio formatosi nella condensazione, viene riciclato al reattore tramite le pompe G902.

### 2° stadio distillazione

Viene esercito ad una pressione di 12 bar.

La soluzione proveniente dal D901 entra nel distillatore E903, dove viene riscaldata a 145 - 150°C, utilizzando vapore a 24 bar con impianto tradizionale oppure con vapore a 6 bar con sistema IDR.

La miscela liquido - vapore formatasi entra nel separatore D902, dove il liquido (soluzione ureica al 60%) si deposita sul fondo per gravità, mentre i gas separati vengono condensati in E904.

Il carbammato di ammonio formatosi nella condensazione dei gas, viene riciclato al condensatore del 1° stadio E902 tramite le pompe G907.

### 3° stadio distillazione

Viene esercito ad una pressione di 1,5-2,5 bar.

La soluzione proveniente dal D902 entra nel distillatore a film E905 bis, dove viene riscaldata a 130°C utilizzando vapore a 2 bar con impianto tradizionale oppure a 6 bar con impianto IDR.

I vapori formati in E905 bis vengono condensati nel gruppo E906 bis, C903, E906 e riciclati come bicarbonato di ammonio ad E904 tramite le pompe G909.

Il liquido in uscita da E905 bis viene inviato nel separatore D903, dove il liquido (soluzione ureica al 70%) si deposita sul fondo per gravità, mentre i gas separati formati per effetto dell'espansione, vengono condensati nella sezione di recupero soluzione ammoniacale.

Il liquido uscito da E905bis.

Quando si produce AdBlue (soluzione ureica al 32,5%) parte del liquido in uscita da E905bis viene inviato all'impianto di produzione (vedi sez. 6).

## **2.c) Sezione concentrazione sottovuoto e trattamento acque ammoniacali**

### 1° stadio concentrazione sottovuoto

Viene esercito ad una pressione di 0,35 bar.

La soluzione del D903, tramite le pompe G904, viene inviata ai distillatori E907 - E907 bis, dove viene riscaldata a 125 - 130°C utilizzando rispettivamente vapore a 2 bar e a 6 bar.

La miscela liquido-vapore formatasi entra nel separatore D904, dove il liquido (soluzione ureica al 95%) si deposita sul fondo per gravità, mentre i gas separati vengono condensati in E908.



La soluzione ammoniacale formatasi viene inviata nel serbatoio D914 della sezione di recupero distillazione ammoniacale.

Le particelle di urea transitate con i vapori in uscita da D904, vengono separate nel separatore D918 ed inviate nel serbatoio D913A della sezione di recupero distillazione ureica.

#### 2° stadio concentrazione sottovuoto

Viene esercito ad una pressione di 0,035 - 0,04 bar.

La soluzione dal D904, tramite le pompe G905, viene inviata al distillatore E909, dove viene riscaldata a 140 - 142 °C utilizzando vapore a 6 bar.

La miscela liquido - vapore formatasi entra nel separatore D905, dove il liquido (urea fusa al 99,8%) si deposita sul fondo per gravità, mentre i gas separati, vengono condensati in E933 - E934.

Il condensato di E933 contenente urea trascinata con i vapori in uscita da D905, viene inviato nella sezione di recupero distillazione ammoniacale.

**I vapori provenienti dalla sezione di concentrazione sottovuoto (da E934), vengono scaricati all'atmosfera, dopo lavaggio con acqua, dal camino C72.**

L'urea fusa al 99,8% tramite le pompe G906 può essere inviata alla torre di prilling, A901, per la produzione di urea prilled, oppure al granulatore, BF1101, per la produzione di urea granulare.

#### Distillazione acque ammoniacali

Nel serbatoio D914 arriva l'acqua di reazione contenente  $\text{NH}_3$  e tracce di urea che devono essere totalmente eliminate per ottenere un'acqua esente da inquinanti e poterla quindi recuperare.

Le tracce di urea presenti vengono eliminate tramite una sezione di idrolisi.

La soluzione ammoniacale ottenuta viene poi distillata.

Nel serbatoio D914, tramite la pompa G910, la soluzione, attraverso i preriscaldatori E913, viene inviata alla colonna di distillazione C908 e ad una pressione di 1,5 bar ed una temperatura di 130 °C viene distillata parte dell'ammoniaca, che viene poi condensata in E914A.

La soluzione in uscita da C908 contenente ancora tracce di  $\text{NH}_3$  e tutta l'urea, tramite le pompe G966, previo riscaldamento in E940, viene inviata all'idrolizzatore R902.

In R902 a 32 bar e 230 °C, raggiunti utilizzando vapore a 37 bar, avviene l'idrolisi dell'urea, con formazione di  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$ .

I vapori formatasi vengono condensati in E914A, mentre la soluzione esente da urea, previo raffreddamento in E940, viene inviata alla colonna di distillazione ammoniacale C904.

La C904 viene esercita a 1,5 bar a 130 °C.

Il riscaldamento avviene nel ribollitore E912 utilizzando vapore a 6 bar.

I vapori formatasi in C904 vengono utilizzati per il riscaldamento della soluzione in C908.



L'acqua in uscita da C904 esente da inquinanti, tramite le pompe G928, previo raffreddamento in E913, **viene inviata allo scarico linea 1 che va al trattamento biologico (effettuato da società terza coinsediata).**

## **2.d) Sezione di Granulazione, rimozione polveri e ammoniaca e stoccaggio solfato ammonico**

Dato che l'impianto è stato originariamente costruito con la sola torre di prilling come fase di finitura la sezione di concentrazione finale è stata posizionata in cima alla torre stessa al fine di minimizzare i tempi di permanenza e diminuire così la formazione di biureto che è un prodotto indesiderato dovuto alla dimerizzazione dell'urea con rilascio di una mole di ammoniaca che viene rilasciata durante la fase di solidificazione in torre e quindi all'atmosfera.

Con la costruzione dell'impianto di granulazione posizionato vicino alla torre di prilling ma a livello terreno, non potendo spostare la sezione di concentrazione in quanto fisicamente inglobata nella costruzione in cemento della torre, si è concordato con le autorità locali di poter esercire in misura molto limitata la torre (al 3% della capacità massima produttiva che equivale a circa 3 tonnellate/ora) sostanzialmente per due motivi:

- Tenere calde le linee di alimentazione della fase di prilling per attivarle tempestivamente in caso di blocco della sezione di granulazione ed evitare così un conseguente blocco di tutto l'impianto.
- Fornire una quantità di prodotto di diametro contenuto come "seme" per il processo di granulazione; questa opportunità consente di minimizzare da fase di macinazione con conseguente minimizzazione della polvere prodotta e migliori caratteristiche fisiche (quali sfericità e durezza) dei granuli ottenuti.

Dato inoltre che i fuori servizio dell'impianto di granulazione sono statisticamente più numerosi dell'impianto di prilling per la presenza di più macchine e nastri in movimento con conseguente necessità di eseguire interventi manutentivi frequenti e prolungati si è convenuto con le autorità locali che la torre di prilling potesse essere esercita in caso di fermata dell'impianto di granulazione secondo le seguenti modalità:

- In caso di attivazione della torre di prilling la capacità produttiva dell'impianto non deve essere superiore al 70% della capacità massima ottenibile (circa 50 tonnellate/ora).
- La torre di prilling deve essere esercita per il tempo strettamente necessario per eseguire gli interventi all'impianto di granulazione e comunque la somma di tali tempi non deve essere superiore ai 15 giorni/anno.

### ◆ *Urea granulare*

L'urea fusa proveniente dalle pompe G906 alla temperatura di 142°C, viene inviata agli spruzzatori del granulatore BF1101 ed una pressione di 4-6 bar.

Il ciclo di granulazione prevede il granulatore BF1101, a cortina cadente, con all'interno 169 spruzzatori a lama piatta per lo spruzzamento dell'urea, e il letto fluido EA1101, in cui avviene il raffreddamento dell'urea solida, da 110 a 55°C, tramite aria climatizzata in



E920/1 a spese dell' $\text{NH}_3$  fredda proveniente dal serbatoio criogenico prima di essere inviata in G901.

I vagli PV1101 e PV1104 per la separazione del prodotto a norma, che va in magazzino, da quello sottonorma e soprannorma che vengono rispettivamente riciclati direttamente al granulatore e inviati prima ai mulini e poi al granulatore per costituire i germi di accrescimento del granulo.

◆ *Urea prilled*

In alternativa l'urea fusa può essere inviata agli spruzzatori della torre di prilling (A901) ad una pressione di 0,2 - 0,4 bar per la produzione di urea prilled.

L'urea granulare e l'urea prilled si differenziano per una diversa granulometria, maggiore nella granulare.

Normalmente una piccola quantità di urea prilled viene prodotta ed inviata come germe di insemminazione nel granulatore.

Nella sezione di granulazione è presente un lavaggio dei gas, contenenti polvere di urea ed ammoniaca, prima di inviarli in atmosfera (camino C75).

Il lavaggio si può suddividere in due sezioni, che utilizzano due tecnologie distinte:

- lavaggio della polvere di urea (proveniente dalla prima parte del letto fluido), in D1102 con tecnologia Koch
- lavaggio della polvere di urea (proveniente dall'ultima parte del letto fluido e dai nastri trasportatori), in D923
- lavaggio della polvere di urea e dell'ammoniaca (proveniente dal granulatore), con tecnologia ATS - BECO

◆ *Lavaggio polveri di urea in D1102*

Il circuito di lavaggio dell'abbattitore Koch costituito da:

- Flexiventuri a gola variabile per una miscelazione intima della fase liquida (soluzione ureica) e gassosa (aria contenente polvere di urea) per realizzare la solubilizzazione dell'urea in acqua, e lo scambio di materia acqua-aria;
- camera di separazione per la raccolta delle gocce più grosse;
- piatto a valvole Koch per l'abbattimento delle gocce residue;
- rete tipo fleximesh di separazione finale con lavaggio temporizzato con acqua di condensa;
- camino C75 avente diametro di 2800 mm;
- pompe di circolazione soluzione ureica G1102.

**L'aria trattata in D1102 è convogliata direttamente al camino C75.**

◆ *Lavaggio polveri di urea in D923*

**L'aria estratta dal ventilatore p1103 dall'ultima cappa del letto fluido e dai nastri trasportatori viene lavata con acqua in D923 e successivamente convogliata al camino C12.**



- ♦ *Lavaggio ammoniacale*

L'aria in uscita dal granulatore, BF1101, contenente polveri di urea e vapori di ammoniacale, viene inviata nella colonna ATS composta da due tronconi sovrapposti (D1103 e D1104).

Nella parte inferiore della colonna, Scrubber, viene realizzato l'abbattimento delle polveri, mentre in quella superiore viene realizzato l'abbattimento dell'ammoniacale.

Lo Scrubber è composto da due stadi di agglomerazione, uno per le particelle più grosse ed uno per le particelle più fini.

L'agglomerazione delle particelle di urea avviene tramite il riciclo di una parte di soluzione ureica che viene spruzzata attraverso alcuni ugelli.

L'aria entra poi, attraverso un piatto camino nel tronco superiore dove incontra in controcorrente una soluzione di acido solforico diluito e una di solfato ammonico.

La soluzione di acido solforico ha lo scopo di assorbire l'ammoniacale e farne solfato ammonico.

**L'aria depurata viene estratta tramite il ventilatore p1104 e inviata al camino C75 insieme all'aria trattata dal Koch o D1102.**

Le soluzioni di lavaggio del D1103 e del D923 vengono mandate nel D1102 (Koch), successivamente inviate al D921 e poi al serbatoio D910A.

Per aumentare le caratteristiche fisiche dei granuli di urea si additiva in fase liquida immediatamente prima della fase di granulazione una soluzione di Formurea 80 (additivo composto da formaldeide al 57% stabilizzata con un 23% di urea e un 20% di acqua) che reagisce immediatamente con l'urea dando origine al composto metilendiurea.

**La formurea 80 è stoccata nel serbatoio D950 che è tenuto in guardia di azoto ed i gas che si generano durante gli scarichi sono convogliati al camino C13.**

## 2.e) Sezione trattamento acque ureiche e stoccaggio soluzioni ureiche ed ammoniacali

### Distillazione acque ureiche

Viene esercitata ad una pressione di 0,7 bar.

La soluzione ureica recuperata dal sottovuoto viene inviata in D913A (vedi sez. 2.c), viene inviata tramite le pompe G921 al distillatore E917, dove viene riscaldata a 95 - 100°C utilizzando vapore a 2 bar.

La miscela liquido - vapore formatasi entra nel separatore D919, dove il liquido (soluzione ureica al 50%) si deposita sul fondo per gravità mentre i gas separati vengono condensati in E918.

La soluzione debole di NH<sub>3</sub> ottenuta viene inviata in D914.

La soluzione ureica va nel serbatoio D920 che, tramite le pompe G922, viene inviata al dissolutore D921.

Anche la soluzione proveniente dal D1102 (Koch) viene inviata al D921.



Le soluzioni ureiche recuperate in D921 (soluzioni al 70% di urea) vengono inviate al serbatoio D910A per essere recuperate in continuo al serbatoio D903 e quindi trasformate in prodotto finito. In quest'ultimo serbatoio vengono inviate le soluzioni di urea provenienti dal terzo stadio di distillazione prima di essere inviate alla sezione di concentrazione sottovuoto.

**Gli eventuali effluenti derivanti da variazioni di livello del serbatoio D910A sono polmonati alla colonna di lavaggio con acqua demineralizzata C907A e vengono poi inviati al camino C76.**

Serbatoi stoccaggio soluzioni ammoniacali ed ureiche D909, D910 e D910A.

In fase di fermata, dopo che sono state diluite le soluzioni della sezione di reazione IDR e del 1° 2° e 3° riciclo, queste vengono inviate ai serbatoi D909 e D910A per consentire le bonifiche dei cicli.

In questa fase vengono inviate ad una concentrazione di circa 30% NH<sub>3</sub> e 15%CO<sub>2</sub>, ed il quantitativo stoccato va da circa 300 m<sup>3</sup> a circa 420 m<sup>3</sup>.

In fase di avviamento impianto la soluzione stoccata in fermata viene rinviata nella sezione di reazione IDR 1° 2° e 3° riciclo, per consentirne l'avviamento.

Durante la fase di riscaldamento impianto e inseriti i reagenti, fino a che il reattore non è alle condizioni ottimali, dal 2° riciclo viene inviata della soluzione (sempre di carbonati e bicarbonati dal 30% - 35% NH<sub>3</sub> e 10% CO<sub>2</sub>) al serbatoio D909. Nel momento in cui la sezione di reazione si ottimizza, dal 2° riciclo non si invia più la soluzione, ma si invia della soluzione proveniente dalla colonna C905 (sezione idrolisi) dovuto alla presenza di eccesso di acqua nell'impianto (recupero stoccaggi acque reflue)

Stabilizzato l'impianto, compresa la sezione idrolisi, non si invia nessuna soluzione, ma se i serbatoi D909 e D910 sono parzialmente pieni (D909 al di sopra del 30% e D910 al di sopra del 10% di livello) la soluzione del D909 viene reinviata nel ciclo produttivo dell'impianto tramite le pompe G911 alla sezione del 3° riciclo, mentre la soluzione del D910 viene inviata alla sezione di distillazione ammoniacale.

In condizioni di marcia normale il serbatoio D909 viene mantenuto al 30% di livello e il serbatoio D910 al 2% di livello, queste quantità servono in caso di fermata impianto per essere utilizzate per diluire le sezioni di reazione.

In caso di problemi di rapporto NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>, l'impianto scarica (sempre tramite linea da C905) soluzione carbonatata, fino al ripristino delle condizioni normale d'impianto. nel momento in cui l'impianto è ottimizzato la soluzione viene rinviata nel ciclo produttivo, per ripristinare i livelli al minimo come sopra descritti.

**I serbatoi D909 e D910 sono generalmente tenuti ad un livello costante, gli eventuali effluenti derivanti da variazioni di livello del serbatoio sono polmonati alla colonna di lavaggio con acqua demineralizzata C907A (insieme a quelli provenienti dal D910A) per essere inviati poi al camino C76.**



## **2.f) Sezione stoccaggio urea/ripresa prodotto/insacco/spedizioni**

L'urea granulare prelevata all'uscita dell'impianto viene inviata, mediante un sistema di nastri montati entro una passerella di servizio al magazzino alla rinfusa o direttamente alla confezione. Il magazzino è gestito da una società terza.

Dal magazzino il prodotto viene ripreso tramite una macchina raschiatrice-trasportatrice ed inviato per mezzo di nastri ad un gruppo di vagliatura per la separazione di eventuali grumi che vengono frantumati in un rompigrumi.

L'urea vagliata viene inviata, sempre per mezzo di nastri, alle tramogge di carico dei gruppi di pesatura e confezionamento.

La sezione di confezionamento del prodotto è costituita da:

- 2 linee di insacco in sacchi di polietilene da 50 e 25 kg;
- 3 linee di insacco in sacconi da 600 kg.

I sacchi da 50 kg possono essere caricati direttamente su automezzi o vagoni ferroviari, oppure preconfezionati in palette da 1600-2000 kg tramite due linee di palettizzazione.

L'urea può essere spedita anche alla rinfusa, su automezzi e appositi containers.

Le tramogge di carico, le pesatrici, le insaccatrici e le cadute dei vari nastri sono tenute sotto aspirazione per mezzo di ventilatori che aspirano l'aria contenente polveri di urea facendola passare, prima dello scarico all'atmosfera, entro filtri idonei all'abbattimento della polvere stessa che poi viene riciclata all'impianto.





### 3) IMPIANTO SOLUZIONE AMMONIACALE

La soluzione ammoniacale prodotta a Ferrara viene principalmente utilizzata negli impianti di abbattimento degli ossidi di azoto delle centrali termoelettriche. Date le sempre più stringenti regolamentazioni sulle emissioni di tali impianti si è aumentata la capacità produttiva mediante un potenziamento dell'impianto senza tuttavia aumentarne l'impatto ambientale dato che le emissioni gassose dell'impianto in oggetto sono rimaste invariate (non vi sono inoltre emissioni liquide).

La capacità massima dell'impianto è stata perciò innalzata da 37000 tonnellate anno a circa 87000 tonnellate anno.

L'impianto può produrre, secondo le esigenze di mercato, soluzione ammoniacale al 25% e al 31,7%.

La produzione della soluzione ammoniacale si ottiene miscelando ammoniaca anidra con acqua demineralizzata.

L'acqua demineralizzata utilizzata per la produzione della soluzione è inviata prima allo scrubber C1301 per assorbire l'ammoniaca gassosa che ritorna dal serbatoio di stoccaggio e dalla stazione di carico delle autobotti e quindi, tramite la pompa G1301, portata alla pressione richiesta.

L'ammoniaca anidra, prima della miscelazione, deve essere riscaldata a +33°C; ciò si ottiene facendola passare nello scambiatore E1302, dove raffredda la soluzione ammoniacale in produzione.

L'acqua e l'ammoniaca si miscelano nel miscelatore statico H1301.

La reazione comporta un aumento di temperatura fino a circa 85°C per la soluzione al 31,7%, che viene poi raffreddata fino a circa 20°C, prima passando nello scambiatore ad acqua E1301 e successivamente nello scambiatore con ammoniaca anidra E1302, citato in precedenza.

La soluzione ammoniacale prodotta e raffreddata, viene stoccata nel serbatoio D1301, cilindrico verticale da 600 m<sup>3</sup> di volume geometrico. Il serbatoio è coibentato per mantenere la temperatura del prodotto.

Il serbatoio ha una linea di polmonazione che lo collega allo scrubber C1301.

La soluzione viene caricata in autobotti per mezzo di un braccio di carico munito di una linea fase gas collegata allo scrubber C1301.

Lo scrubber C1301 abbatte i vapori di ammoniaca provenienti sia dalla produzione che dal riempimento delle cisterne in spedizione con l'acqua demineralizzata utilizzata nel processo.



#### 4) IMPIANTO A MEMBRANE E IMPIANTO IGI

Nella sezione in oggetto si vuole discutere come viene trattato il gas estratto dall'impianto ammoniacale allo scopo di tenere sotto controllo gli inerti e mantenere nel loop di sintesi una pressione operativa di 180 bar. Dovuto a queste variazioni operative la quantità del gas da trattare è aumentata per cui la sola separazione criogenica si è rilevata insufficiente e quindi è stata inserita una nuova unità di separazione a membrane; quest'ultima separa una corrente ricca in idrogeno che è riciclata direttamente al compressore P431 ed una parte ricca di inerti che è inviata alla separazione criogenica in modo da recuperare componenti valorizzabili (argon, azoto, fuel gas per impianto ammoniacale).

Di seguito descriveremo in sintesi i due tipi di separazione:

- **Separazione su membrane semipermeabili**
- **Separazione criogenica**

##### Separazione su membrane semipermeabili

Il gas di spurgo (15000 ÷ 18000 Nm<sup>3</sup>/h), dopo un primo trattamento per la riduzione del contenuto in NH<sub>3</sub> (E 507, D504) è ottenuto ad una pressione di 170 bar g, una temperatura di -25 °C e una composizione: H<sub>2</sub> 59,58%, N<sub>2</sub> 24,94%, Ar 3,74%, CH<sub>4</sub> 9,20%, NH<sub>3</sub> 1,85%, He 0,69%.

Esso è avviato in controllo di portata e a una pressione, anch'essa sotto controllo, di 140 bar a alla sezione di separazione a membrane semipermeabili.

Tale sezione è costituita da:

- un sistema di membrane semipermeabili (Z 3599) che permette il passaggio preferenziale delle molecole di piccola dimensione per cui separa la corrente in ingresso in una ricca di idrogeno ed una che contiene gran parte degli altri composti;
- una colonna di lavaggio (C3502) che serve ad allontanare l'ammoniaca residua che risulterebbe dannosa alle membrane stesse
- una serie di scambiatori che servono per ottenere la temperatura ottimale alle varie operazioni.

Il gas di spurgo entra nella sezione ad una temperatura di -25 °C, quindi viene riscaldato prima a -18 °C in E 3528 scambiando calore con la corrente meno ricca in H<sub>2</sub> proveniente dalle membrane, poi a -10 °C in E 3526 scambiando calore con vapore a bassa pressione.



L'ammoniaca contenuta nella corrente di spurgo è dannosa per le membrane, quindi è lavata con acqua (circa  $0,7 \div 1,0 \text{ m}^3$  di BFW) a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  in una colonna C 3502 che contiene un pacco a riempimento. In uscita da essa il gas ha una temperatura di  $13 \text{ }^\circ\text{C}$  ed un contenuto di  $\text{NH}_3$  tra  $0 \div 5 \text{ ppm}$ . L'acqua proveniente dalle G701 è pompata fino alla pressione necessaria per entrare nella C3502 tramite due pompe dosatrici G 3504 A/S (una di riserva all'altra).

L'acqua ammoniacale che si raccoglie nel fondo della C 3502 viene avviata, in controllo di livello, al recupero nell'impianto Urea (distillazione).

Dopo la C 3502 il gas è portato alla temperatura ottimale di ingresso membrane ( $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) in E 3527 scambiando calore con vapore a bassa pressione quindi entra nel sistema a membrane.

Le membrane semipermeabili sono tali da far passare attraverso i propri pori i vari componenti in modo selettivo così che le molecole più piccole ( $\text{H}_2$ , He) passano in modo preferenziale rispetto alle molecole più grandi (Ar,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2$ ).

Le membrane sono inserite in involucri cilindrici che costituiscono una colonnina; tre di queste colonnine costituiscono un gruppo di esse e vari gruppi sono percorsi in serie dal gas in ingresso e quello che non attraversa le membrane detto "non permeato". Il gas che attraversa le membrane detto "permeato" esce dal fondo di ogni colonnina e si riunisce in un collettore. Mentre il non permeato, non attraversando le membrane, mantiene una pressione simile al gas in ingresso; il permeato, attraversando le membrane, subisce una caduta di pressione (la differenza di pressione che si produce regola anche la purezza della corrente ricca in  $\text{H}_2$ ; maggiore  $\Delta P$  da luogo a maggiore purezza).

Nelle condizioni operative scelte, il permeato ha un contenuto di  $\text{H}_2$  pari circa al 90 % vol (secondo le simulazioni effettuate la composizione completa dovrebbe essere  $\text{H}_2$  90,04%,  $\text{N}_2$  5,39%, Ar 1,51%,  $\text{CH}_4$  1,99%,  $\text{NH}_3$  5 ppm, He 1,03%,  $\text{H}_2\text{O}$  398 ppm) mentre nel non permeato il contenuto di  $\text{H}_2$  è di circa il 30 % (secondo le simulazioni effettuate la composizione completa dovrebbe essere ( $\text{H}_2$  30,68%,  $\text{N}_2$  45,87%, Ar 6,15%,  $\text{CH}_4$  16,93%,  $\text{NH}_3$  <1 ppm, He 0,36%,  $\text{H}_2\text{O}$  75 ppm).

La corrente ricca in  $\text{H}_2$  (circa  $7500 \div 8500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ) è inviata in aspirazione al 2° stadio di P 431 dopo essersi riunita alla corrente analoga in arrivo dall'IGI plant.

Come detto, oltre a  $\text{H}_2$ , le membrane sono attraversate anche dall'elio che, a lungo andare, si accumulerebbe nel loop di sintesi abbassando l'efficienza dei convertitori di sintesi. Per



evitare questo effetto, una certa quantità della corrente è spurgata verso la corrente del fuel gas a B201.

La corrente del non permeato (circa 8500÷9500 Nm<sup>3</sup>/h) si raffredda a 20 °C in E 3528, prima di essere avviato verso l'impianto di separazione criogenica a monte degli essiccatori a setacci molecolari.

#### Separazione criogenica

Il non permeato è inviato alla separazione criogenica (impianto IGI) ad una temperatura di 20 °C circa ed in esso è separato nelle varie componenti.

L'impianto è in grado di produrre 400 Nm<sup>3</sup>/h di Argon Liquido a -180 °C. Questa operazione avviene in un "cold box" mediante condensazione frazionata e distillazione a bassa temperatura (-185 °C).

Le sezioni che costituiscono l'impianto sono:

- Purificazione;
- Cold-box;
- Stoccaggio Argon.

#### *Purificazione*

E' essenzialmente costituita da:

- due reattori a setacci molecolari;
- un compressore alternativo per il gas di rigenerazione;
- scambiatori vari.

Il gas non permeato viene inviato ai reattori purificatori che provvedono all'eliminazione per separazione delle ultime tracce di umidità (e anche alle tracce residue di NH<sub>3</sub>) presente nel gas.

I reattori sono alternativamente uno in assorbimento ed uno in rigenerazione.

L'umidità e le residue tracce di ammoniaca separate si uniscono al gas di rigenerazione che viene recuperato come gas combustibile al Reformer Primario dell'impianto NH<sub>3</sub>.

#### *Cold-box*

E' essenzialmente costituita da:

- due colonne di frazionamento gas;
- una colonna di stripping;
- un compressore rotativo per azoto;
- una turbina ad espansione per azoto;
- scambiatori vari.

Il gas purificato viene raffreddato gradualmente da temperatura ambiente a -190 °C.

Tutti i gas così contenuti, tranne l'idrogeno, vengono liquefatti e separati fra di loro nelle colonne di stripping e di frazionamento.

Una volta separate le varie correnti vengono riscaldate di nuovo a temperatura ambiente, tranne l'argon e danno origine ai seguenti gas:



- $N_2$  con purezza pari a 99,9%, e viene riutilizzato negli impianti  $NH_3$  ed Urea;
- $H_2$  con purezza pari a 90% circa, e viene riutilizzato direttamente nella Sezione Sintesi  $NH_3$  riunendosi alla corrente in arrivo dall'unità di separazione a membrane semipermeabili;
- $CH_4$  con purezza pari a 60% circa, e viene riutilizzato come gas combustibile nel Reformer Primario dell'impianto  $NH_3$ ;
- Ar con purezza >99,9%, e viene commercializzato come Argon Liquido a  $-180^\circ C$ .

Per ottenere le frigorifiche necessarie alla distillazione frazionata dei vari gas si comprimono  $8.000\text{ m}^3/\text{h}$  di azoto mediante un compressore centrifugo a quattro fasi che si fanno espandere all'interno del Cold-box attraverso una turbina a due fasi.

#### *Stoccaggio Argon*

E' essenzialmente costituita da:

- un serbatoio criogenico;
- una pompa di carico.

L'Argon Liquido separato a  $-180^\circ C$  viene inviato nel serbatoio di stoccaggio che ha una capacità di circa  $100\text{ m}^3$ , per la successiva vendita.

Il serbatoio, per evitare dispersione di frigorifiche verso l'esterno, è costituito da due serbatoi uno all'interno dell'altro con intercapedine nella quale è stato realizzato il vuoto.



## 5a) IMPIANTO LIQUEFAZIONE ANIDRIDE CARBONICA

### 1. GENERALITA'

L'impianto, originamente di proprietà di altra società, è del 1978 ed è passato in gestione alla Yara nel 1998 per poi diventare definitivamente di proprietà Yara da Luglio 2012.

La capacità produttiva di anidride carbonica liquida di tale impianto è di  $\cong 13.000$  kg/h e può lavorare 24 ore al giorno.

### 2. TORRE DI LAVAGGIO

La  $CO_2$  grezza che alimenta l'impianto proviene dall'impianto  $NH_3$ . Questa viene convogliata ad una torre di lavaggio, dove eventuali polveri ed impurezze solubili in acqua vengono eliminate. La torre di lavaggio è a circuito chiuso e viene alimentata con circa  $4 - 5$  m<sup>3</sup>/h di acqua demineralizzata e una pompa la ricircola nella torre.

### 3. COMPRESSIONE

L'anidride carbonica viene successivamente convogliata ad un compressore centrifugo che comprime la  $CO_2$  proveniente dall'impianto ammoniacca da 60 mbar a 20 bar.

Tali pressioni possono variare a seconda della pressione finale che dipende dalle condizioni di liquefazione della  $CO_2$ .

### 4. DESURRISCALDATORE $CO_2$

Il gas compresso viene inviato ad un desurriscaldatore.

Questo apparecchio, consistente in uno scambiatore a fascio tubiero  $NH_3/CO_2$ , è collegato al circuito frigorifero ad ammoniacca, ed ha la funzione di abbassare la temperatura della  $CO_2$  da  $35-40^\circ C$  fino a  $6-8^\circ C$ , permettendo di eliminare l'acqua presente nel gas compresso e quindi migliorare l'efficienza del funzionamento della batteria di essiccamento.

### 5. DEPURAZIONE ESSICCAMENTO

La  $CO_2$  compressa arriva quindi alla depurazione nelle condizioni fisiche di pressione pari a 20 bar e temperatura intorno ai  $7 - 8^\circ C$ .

Il gas viene convogliato all'interno di una batteria di depurazione costituita da due torri intercambiabili e rigenerabili contenenti allumina (rispettivamente: uno in servizio e l'altro in rigenerazione o in stand-by) poi in un letto a carboni attivi non rigenerabile e successivamente in altri due letti a carboni attivi non rigenerabili (questi ultimi possono lavorare in serie o parallelo in modo da far lavorare solo un filtro e tenere in stand-by l'altro).

### 6. LIQUEFAZIONE DELLA $CO_2$

Per liquefare la  $CO_2$  occorre sottrarre calore a mezzo di un impianto frigorifero in modo che il fluido passi dallo stato gassoso allo stato liquido, allo stesso tempo si ottiene la totale purificazione del gas mediante rettifica della miscela " $CO_2$  + gas incondensabili".



L'impianto frigorifero è costituito da una colonna di rettifica e 3 liquefattori:

- ◆ n° 1 fluido frigorifero : NH<sub>3</sub>
- ◆ n° 2 fluido frigorifero : NH<sub>3</sub>
- ◆ n° 3 fluido frigorifero : CO<sub>2</sub>

La parte dell'impianto frigorifero ad ammoniaca è gestita da un compressore frigorifero.

#### 7. SERBATOI DI STOCCAGGIO DELLA CO<sub>2</sub>

I serbatoi di stoccaggio sono 2 (TK1 e TK2), con una capacità di 300 t ciascuno. Ogni serbatoio ha la possibilità di essere intercettato.

Il sistema di controllo gestisce in automatico il riempimento dei serbatoi, fermando l'impianto qualora si raggiungesse la massima capacità di stoccaggio.

- ◆ Pressione di stoccaggio : 15 - 17 bar
- ◆ Temperatura : circa -20°C

Il mantenimento dei suddetti valori di pressione avviene per recupero della CO<sub>2</sub> gas, che viene reimpressa in ciclo nelle fasi CO<sub>2</sub> del compressore.

Tramite un pompa di trasferimento la CO<sub>2</sub> viene inviata dai serbatoi di stoccaggio TK1 e TK2 al parco stoccaggi dedicati alla distribuzione (di proprietà di società terza).

#### 8. EMISSIONI

In questo paragrafo vengono affrontati gli aspetti di dettaglio relativi agli scarichi idrici ed alle emissioni gassose.

##### Scarichi idrici

Sostanzialmente l'impianto di liquefazione della CO<sub>2</sub> non presenta scarichi idrici veri e propri.

Per quanto riguarda gli aspetti di processo abbiamo solo circa 4 - 5 m<sup>3</sup>/h di acqua demi che viene utilizzata nella torre di lavaggio della CO<sub>2</sub> e che viene poi recuperata nelle condense di processo dell'impianto Ammoniaca che vengono successivamente trattate in apposito impianto gestito da società terza (vedi sezione 1.f).

All'interno delle aree di impianto, dove sono presenti le apparecchiature, sono installati degli sprinklers e due idranti collegati al circuito ad acqua di Po della rete antincendio generale del petrolchimico. In caso di emergenza, e quindi di attivazione del sistema, le acque raccolte sono convogliate in una vasca e successivamente inviate alla fogna oleosa dell'impianto Ammoniaca e quindi all'impianto di trattamento.

Per quanto riguarda i servizi, invece, l'acqua di raffreddamento, utilizzata negli scambiatori di calore e nel condensatore evaporativo, viene prelevata dal circuito delle torri evaporative dell'impianto Ammoniaca e rimandata nello stesso circuito.

Infine, per quanto riguarda le acque meteoriche, la rete di raccolta è divisa in due parti:

- le acque meteoriche raccolte sul piazzale vengono indirizzate, tramite opportune pendenze, ai tombini che sono collegati alla rete delle acque bianche che scarica al canale Boicelli con lo scarico denominato "Collettore 1";



- le acque che provengono dalla zona delle apparecchiature e dei compressori, come evidenziato precedentemente, vengono invece raccolte in una vasca e con l'utilizzo di una pompa convogliate alle fogne oleose dell'impianto Ammoniacca e quindi all'impianto di trattamento in modo che non sussistano problemi per eventuali sversamenti (oli o quant'altro).

### **Scarichi gassosi**

In materia di emissioni va anzitutto premesso che il bilancio delle emissioni legato a questo impianto è ampiamente positivo. L'impianto di purificazione e liquefazione utilizza infatti come materia prima l'eccesso di CO<sub>2</sub> (una portata di 12000 Kg/h) risultante dall'impianto di produzione dell'ammoniacca ed attualmente indirizzata al camino. In altre parole, l'impianto in oggetto riduce di 13000 Kg/h le emissioni di CO<sub>2</sub> in atmosfera.

A fronte di questa riduzione delle emissioni gassose, l'impianto genera due piccoli stream gassosi. Queste emissioni si riferiscono al camino C2 C nel ciclo di essiccamento (sez. 5) ed al camino C1C nel ciclo di liquefazione (sez. 6).

#### C2 C – Emissione del ciclo di essiccamento

Come indicato precedentemente, la CO<sub>2</sub> attraversa, in questa fase (sez. 5), una colonna riempita di allumina attivata con lo scopo di eliminare l'acqua presente nella CO<sub>2</sub> prima di inviarla alla liquefazione. In realtà le colonne di allumina sono due poiché, per non interrompere la produzione mentre una lavora l'altra viene rigenerata. La rigenerazione viene effettuata con aria calda ed ha lo scopo di attivare l'allumina, togliendo l'acqua che la stessa ha assorbito durante la fase di processo.

La quantità di aria usata per la rigenerazione è di circa 900 Nmc/h ed è convogliata al camino C2 C con un funzionamento discontinuo per circa 10 ore al giorno (emissione di aria umida esente da impurezze).

#### C1 C – Emissione del ciclo di liquefazione

Come indicato precedentemente nella sezione 6, si ha la separazione dalla CO<sub>2</sub> gassosa dai gas inerti incondensabili, che vengono convogliati all'atmosfera attraverso il camino C1 C. Dalla sezione di liquefazione, man mano che si accumulano gli inerti, si ha uno sfogo discontinuo verso il camino C1 C. Tale emissione è costituita pertanto dai gas incondensabili presenti nella CO<sub>2</sub> (Argon e Azoto), più una parte di CO<sub>2</sub> che viene fatalmente trascinato. La massima portata di scarico istantanea è di 100 Nmc/h e l'attivazione di tale camino è al massimo di 1 – 2 ore al giorno.

### **Dispositivi di controllo di sicurezza**

L'impianto è dotato di un controllore a logica programmabile (PLC) il quale, tramite appositi sensori in campo che rilevano le grandezze fisiche sul circuito CO<sub>2</sub> e sul circuito ad ammoniacca, regola e controlla l'intero processo; ai fini della sicurezza il suddetto sistema controlla che i parametri critici, quali pressioni e temperature nei vari punti del circuito, rientrino nei limiti di progetto delle apparecchiature e, in caso di superamento degli stessi, genera allarmi ed il blocco dell'intero impianto.

Ogni apparecchiatura a pressione è dotata di valvole di sicurezza dimensionata per la massima portata producibile in caso di errata manovra, incendio esterno o dilatazione di liquido.

Lo scarico delle valvole di sicurezza del circuito ammoniacca dell'impianto di refrigerazione della CO<sub>2</sub>, trattandosi di gas tossico, è convogliato alla torcia esistente dello stabilimento per la neutralizzazione mediante combustione.





## 5b) NUOVO IMPIANTO LIQUEFAZIONE ANIDRIDE CARBONICA

### INTRODUZIONE

L'impianto di recupero e liquefazione è stato installato a Ferrara nel 2009 all'interno dello stabilimento YARA ed è stato progettato per la produzione di 100 tonnellate al giorno di anidride carbonica liquida.

L'architettura dell'impianto di recupero dell'anidride carbonica è costituita da:

- un sistema di Captazione e pretrattamento,
- un sistema di Compressione,
- un sistema di Assorbimento,
- un sistema di Essiccamento,
- un'unità di Rettifica,
- un'unità di Condensazione.

Il raffreddamento necessario per liquefare l'anidride carbonica è realizzato tramite un sistema di Refrigerazione ad Ammoniaca in circuito chiuso. La carica di ammoniaca è di 5000 kg.

### DESCRIZIONE DEL PROCESSO

Fondamentalmente l'impianto di liquefazione della CO<sub>2</sub> si divide in due sezioni: la sezione di trattamento della CO<sub>2</sub> di processo e quella del ciclo frigorifero dell'ammoniaca usata per il raffreddamento e la liquefazione del fluido di processo.

#### SEZIONE DEL FLUSSO DELLA CO<sub>2</sub> DI PROCESSO

Per trasferire il gas dal punto in cui viene prelevato dall'impianto di produzione dell'ammoniaca viene utilizzata la soffiante (C-0) che comprime il gas fino ad una pressione di 1,3 bara e lo invia alla temperatura di circa 55°C attraverso una tubazione all'impianto di liquefazione della CO<sub>2</sub>.

Il gas viene inizialmente lavato in uno scrubber a circuito chiuso e quindi raffreddato tramite uno scambiatore CO<sub>2</sub>/acqua di torre quindi da un secondo scambiatore CO<sub>2</sub>/ammoniaca (E-0) ed infine inviato ad un separatore di fase liquido vapore (D-0). Queste due apparecchiature servono rispettivamente per portare il gas in uscita dalla soffiante alla temperatura ambiente e per separare l'acqua condensata durante di raffreddamento.

La CO<sub>2</sub> gassosa arriva quindi all'impianto di trattamento per la sua purificazione e liquefazione. Dapprima fluisce nel separatore di fase (D-1), che rimuove l'acqua trasportata dalla corrente gassosa condensata nella linea di tubazioni tra la soffiante ed il primo stadio di compressione. L'acqua è raccolta in fondo al recipiente ed è fatta defluire attraverso una valvola di controllo del livello. Un interruttore di livello blocca l'impianto se l'acqua si accumula per mancanza di drenaggio.

#### COMPRESSIONE E RAFFREDDAMENTO

La compressione del flusso di CO<sub>2</sub> è effettuata in due stadi da due compressor. Il gas viene dapprima portato dal compressore (C-1) fino a 5,86 bara, quindi confluisce in un refrigeratore intermedio (E-2) dove viene raffreddato da 65°C a 38°C. La CO<sub>2</sub> in fase



vapore proveniente dal lato mantello del ricondensatore di testa E-8 e dall'essiccatore in fase di rigenerazione/raffreddamento, viene recuperata e rimesso in circolo insieme alla corrente principale gassosa, prima dell'ingresso nel refrigeratore intermedio (E-2). In questo modo si fornisce la necessaria refrigerazione per condensare la maggior parte della CO<sub>2</sub> presente nel flusso dei gas incondensabili da sfiatare.

Il flusso gassoso di CO<sub>2</sub> finisce quindi in un separatore d'acqua (D-2) che rimuove l'acqua trasportata assieme alla fase gassosa e condensata in E-2. Un interruttore di alto livello posizionato sul separatore d'acqua segnala l'eventuale pericolo di trascinamento di liquido al di fuori del separatore stesso.

A questo punto il gas fluisce nel secondo compressore (C-2) ed viene compresso fino a 23,8 bara. Quindi la CO<sub>2</sub> gassosa passa nel raffreddatore finale (E-4) dove l'ammoniaca liquida fornisce la refrigerazione necessaria per abbassare la temperatura, da 88°C fino a circa 38°C.

### **PURIFICAZIONE DELLA CO<sub>2</sub>**

La CO<sub>2</sub> gassosa fluisce attraverso una torre di lavaggio ad acqua: il gas entra dal basso ed esce dalla testa incontrando in contro-corrente il flusso dell'acqua di raffreddamento. All'interno di questa torre, l'anidride carbonica attraversa un letto contenente apposito materiale di riempimento che facilita lo scambio. Questo recipiente è progettato per rimuovere le impurezze solubili in acqua dalla corrente gassosa. L'acqua demineralizzata di reintegro è pompata in cima alla torre (D-10).

Dalla testa della torre (D-10) il vapore di CO<sub>2</sub> fluisce nei filtri con letto a carboni attivi (D-4A e D-4B); lo scopo di questo trattamento è quello di rimuovere le eventuali impurezze insolubili della CO<sub>2</sub>.

I due filtri a carboni attivi vengono utilizzati in parallelo. Data la notevole purezza della CO<sub>2</sub> alimentata non è previsto alcun ciclo di rigenerazione del carbone attivo bensì la sua completa sostituzione dopo un periodo di tempo di esercizio predeterminato.

Il flusso di CO<sub>2</sub> esce dal letto di assorbimento ed entra in un filtro (F-3) che rimuove la polvere di carbone trascinata dalla corrente di CO<sub>2</sub>. In seguito la CO<sub>2</sub> entra nel refrigeratore di CO<sub>2</sub> (E-5) nel quale si raffredda fino a 7°C facendo condensare altro vapor acqueo. Questa è una temperatura critica poiché determina il carico di acqua che entra nell'essiccatore di CO<sub>2</sub>.

A questo punto il flusso di CO<sub>2</sub> passa agli essiccatori (D-6A e D-6B).

### **ESSICCAMENTO DELLA CO<sub>2</sub> (D-6A e D-6B)**

Gli essiccatori funzionano in maniera completamente automatica. Affinché l'impianto possa operare in continuo mentre uno dei letti è in fase di essiccamento l'altro è in fase di rigenerazione. Il gas entra dall'alto del letto e fluisce attraverso gli strati di allumina attiva, che è usata per assorbire il vapor acqueo fino a circa 1 ppm (-73°C) al punto di rugiada.

Il gas esce poi dall'essiccatore ed entra in un filtro (F-2) che rimuove la polvere di allumina. Un indicatore di umidità è posizionato in prossimità degli essiccatori per monitorare continuamente il livello di umidità della corrente gassosa che lascia il letto di essiccamento. Un allarme di alto livello umidità si attiva se l'umidità raggiunge il valore di 8 ppm.

Per la rigenerazione viene utilizzata aria calda durante la fase di riscaldamento e vapore di CO<sub>2</sub> (proveniente dal serbatoio di stoccaggio) durante la fase di raffreddamento.



L'aria utilizzata per la fase di rigenerazione viene riscaldata da un riscaldatore elettrico fino ad una temperatura di 232 °C. Il gas caldo di rigenerazione fluisce attraverso il letto di allumina attiva dal basso estraendo così l'acqua assorbita; l'aria calda viene poi rilasciata in atmosfera. Al termine del ciclo di riscaldamento, dopo circa 7 ore e mezzo, l'umidità è stata totalmente eliminata dal letto di allumina; durante il ciclo di rigenerazione la temperatura di uscita dell'aria calda deve essere al di sopra di 104 °C. La CO<sub>2</sub> prelevata dal serbatoio di stoccaggio viene invece usata per raffreddare il letto di allumina fino alla temperatura di normale esercizio. L'anidride carbonica, dopo aver attraversato l'essiccatore, viene recuperata e reimpressa nel sistema in aspirazione al compressore (C-2).

### LIQUEFAZIONE E PURIFICAZIONE DELLA CO<sub>2</sub>

A questo punto il flusso gassoso di CO<sub>2</sub>, essiccato e depurato, viene fatto fluire nei tubi del ribollitore (E-6): questo flusso fornisce le calorie necessarie per strappare i gas incondensabili dalla CO<sub>2</sub> liquida che passa dal lato mantello del ribollitore per poi ritornare nella colonna di rettifica. Il CO<sub>2</sub> gassoso viene così raffreddato a circa -16 °C. Il flusso di CO<sub>2</sub> viene poi ulteriormente raffreddato, condensato e sottoraffreddato nel lato tubo del condensatore primario (E-7) dove la temperatura di uscita è di -28 °C. Il liquido entra quindi nella colonna di rettifica (D-14) dalla testa e fluisce verso il basso in controcorrente con il vapore proveniente dal ribollitore E-6, operazione che consente di rimuovere i gas inerti. I vapori di CO<sub>2</sub> contenente gli incondensabili fluiscono quindi attraverso il lato tubi del condensatore di testa (E-8) dove la CO<sub>2</sub> praticamente pura viene ricondensata; la fase liquida e quella vapore sono separate nel separatore D-8. Il liquido condensato viene espanso nel lato mantello dello scambiatore di calore E-8 e usato per la refrigerazione a bassissima temperatura. Il vapore formato nel lato mantello di E-8 viene recuperato e riportato in aspirazione al compressore C-2 per un efficiente riciclo.

Il gas di spurgo dal separatore di fase D-8 viene rilasciato all'atmosfera (la composizione di questo gas è approssimativamente 52% CO<sub>2</sub> e 48% gas inerti: N<sub>2</sub>, Ar ecc.). Un controllo di pressione sullo spurgo in atmosfera dei gas inerti provenienti dal separatore di fase (D-8) permette di garantire una pressione di progetto di 20,6 bara sull'intero sistema a monte del separatore stesso.

La purezza della CO<sub>2</sub> liquida, prima di raggiungere il lato mantello del ribollitore (E-6), è del 99,98% di CO<sub>2</sub>. Il CO<sub>2</sub> puro liquido fluisce ad una temperatura di -19 °C dal ribollitore (E-6) e arriva al subcooler (E-9) dove viene raffreddato a -25 °C.

Il prodotto liquido CO<sub>2</sub> fluisce nei serbatoi dove viene stoccato ad una pressione di 15,5 bara e alla temperatura di -29 °C. La pressione all'interno di questi serbatoi viene regolata da una valvola di controllo della pressione che invia il vapore dal serbatoio alla linea di aspirazione del secondo stadio di compressione CO<sub>2</sub>. Analizzatori in linea campionano il prodotto prima di entrare nel serbatoio per l'analisi di purezza. Se il prodotto non raggiunge la specifica, esso viene rilasciato all'atmosfera. Se l'azione di spurgo continua per più di mezz'ora l'impianto si blocca automaticamente.

### STOCCAGGIO E CARICO DELLA CO<sub>2</sub> LIQUIDA

Il biossido di carbonio liquido viene accumulato nei serbatoi di stoccaggio orizzontali. Ogni serbatoio di stoccaggio è equipaggiato con un interruttore di alto livello, con un indicatore di livello e con valvole di sicurezza progettate per rilasciare CO<sub>2</sub> vapore se la pressione del serbatoio raggiunge i 21 bara. Sono previste due valvole di sicurezza con



una valvola di scambio a tre vie per garantire sempre la protezione all'apparecchio nell'eventualità in cui una delle valvole di sicurezza non funzioni propriamente. Il sistema di monitoraggio del carico e scarico è gestito attraverso il PLC dell'impianto. In fase di carico delle autocisterne il CO<sub>2</sub> vapore presente nelle cisterne dagli autocarri viene travasato nei serbatoi di stoccaggio in maniera tale da evitare qualsiasi emissione all'ambiente.

I serbatoi delle autocisterne sono riempiti del prodotto proveniente dall'impianto CO<sub>2</sub> attraverso un condotto flessibile da 2". Il CO<sub>2</sub> liquido fluisce nelle pompe di carica da ciascun serbatoio, attraverso un distributore comune. L'autobotte in riempimento è collegata al serbatoio mediante due tubazioni per far fluire rispettivamente CO<sub>2</sub> liquido dall'impianto e defluire CO<sub>2</sub> vapore al contenitore. Quando la cisterna è piena, le valvole si chiudono automaticamente, quindi si effettua il test di purezza; se il test viene superato l'autocisterna può ripartire e lasciare la postazione di carico.

### **CICLO DI REFRIGERAZIONE AD AMMONIACA**

Il ciclo di refrigerazione necessario per raffreddare e condensare la CO<sub>2</sub> è del tipo ad espansione diretta di ammoniaca con compressione di vapore saturo a doppio stadio e condensazione evaporativa.

Il sistema di liquefazione funziona con una carica di ammoniaca da 5000 kg.

### **COMPRESSIONE DELLA NH<sub>3</sub>**

L'ammoniaca in fase vapore, che evapora sul lato mantello di (E-7/9) alla temperatura di -31 °C, è aspirata nel compressore (C-3) che la comprime dalla pressione di evaporazione di 1,1 bara alla pressione intermedia di 5,2 bara. Il vapore di NH<sub>3</sub> passa attraverso un separatore d'olio (OS-3) per rimuovere eventuali residui d'olio dalla fase gassosa. Il vapore poi fluisce nel separatore intermedio (D-9) dove viene desurriscaldato e raffreddato a 10 °C.

Al flusso di vapore proveniente dal compressore (C-3) si unisce la fase vapore proveniente dal refrigeratore (E-5), quindi il gas viene aspirato dal compressore di secondo stadio (C-4) che lo comprime fino alla pressione di condensazione di 12,7 bara. L'ammoniaca vapore all'uscita di (C-4) fluisce all'interno dei tubi di un condensatore evaporativo (E-11) dove viene raffreddata da acqua e aria ambiente a circolazione forzata. L'ammoniaca si condensa in questo apparecchio ad una temperatura satura di 32 °C e la fase liquida fluisce nel serbatoio ricevitore (D-11).

### **RAFFREDDAMENTO AD NH<sub>3</sub> (ALTA PRESSIONE)**

L'NH<sub>3</sub> allo stato liquido e ad alta pressione viene pompata dal serbatoio ricevitore (D-11) alle utenze ad alta temperatura quali i raffreddatori CO<sub>2</sub> (E-2 ed E-4), ed i refrigeratori di olio dei compressori di CO<sub>2</sub> (HX101-102) e dei compressori NH<sub>3</sub> (HX103-104). La fase liquida ed il vapore ritornano quindi al serbatoio ricevitore (D-11) dove avviene la separazione di fase. Il vapore fluisce a sua volta nel condensatore evaporativo (E-11) per essere condensato.



### **REFRIGERAZIONE AD NH3 (MEDIA PRESSIONE)**

L'ammoniaca liquida a 5,03 bara e 4,4 °C viene usata per scopi di refrigerazione a media temperatura. Il liquido dal serbatoio ricevitore è espanso nel refrigeratore di CO2 (E-5). La pressione in (E-5) è regolata da una valvola di controllo della pressione per prevenire l'eventualità che l'ammoniaca diventi troppo fredda e congeli l'acqua contenuta nella CO2 all'interno dei tubi. La fase liquida e il vapore lasciano (E-5) e fluiscono nel separatore intermedio (D-9), dove il livello del liquido è controllato da una valvola di controllo che opera anche da valvola di espansione. La pressione intermedia è controllata dalla pressione d'aspirazione di (C-4)

### **EVAPORAZIONE NH3 (BASSA PRESSIONE)**

La NH3 liquida proveniente dall'intermedio (D-9) viene espansa e raffreddata a bassa temperatura in (E-7/9), attraverso una valvola di controllo del livello. Il condensatore (E-7) e il sottoraffreddatore (E-9) di CO2 sono progettati per essere sommersi con NH3 liquida sul lato mantello. Il livello di liquido nel mantello di (E-7/E9) viene mantenuto attraverso una valvola di controllo di livello. I vapori di NH3 provenienti dall'evaporazione in (E-7/9) fluiscono nel separatore di liquido (D-7) per evitare il trasporto di NH3 liquida in aspirazione al compressore (C-3). L'evaporazione di NH3 in (E-7/9) completa il ciclo di refrigerazione. La pressione negli scambiatori sopra menzionati è controllata dalla pressione d'aspirazione di C-3.

### **DISPOSITIVI DI CONTROLLO E SICUREZZA**

L'impianto è dotato di un controllore a logica programmabile (PLC) il quale, tramite appositi sensori in campo che rilevano le grandezze fisiche sul circuito CO2 e sul circuito ad ammoniaca, regola e controlla l'intero processo; ai fini della sicurezza il suddetto sistema controlla che i parametri critici, quali pressioni e temperature nei vari punti del circuito, rientrino nei limiti di progetto delle apparecchiature e, in caso di superamento degli stessi, genera allarmi ed il blocco dell'intero impianto.

Ogni apparecchiatura a pressione è dotata di valvole di sicurezza dimensionate per la massima portata producibile in caso di errata manovra, incendio esterno o dilatazione di liquido.

Lo scarico delle valvole di sicurezza del circuito ammoniaca, trattandosi di gas tossico, è convogliato alla torcia esistente nello stabilimento per la neutralizzazione mediante combustione.

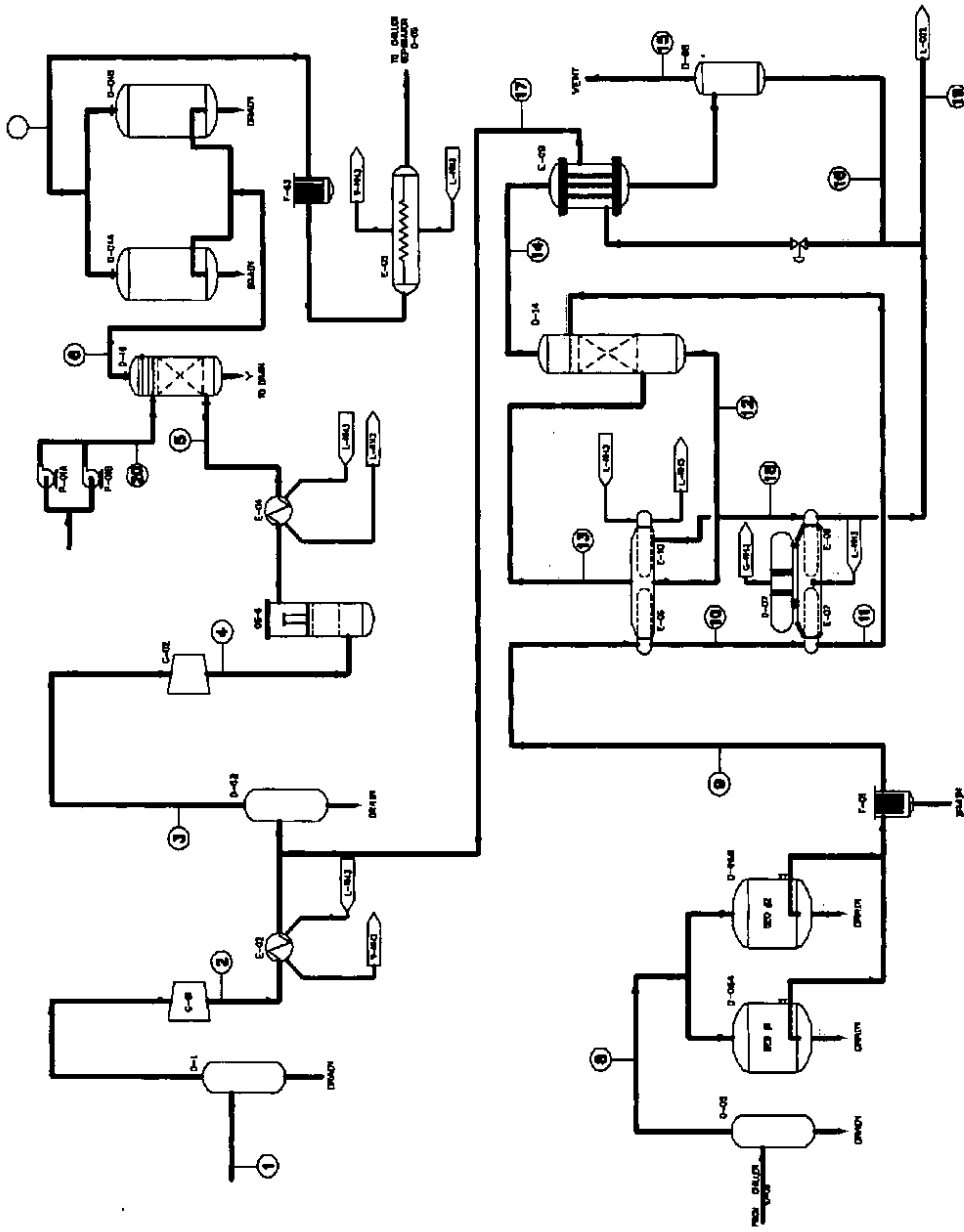
### **SCHEMI DI PROCESSO**

Di seguito gli schemi delle due sezioni dell'impianto:

- Schema Processo CO2
- Schema ciclo frigo ad AMMONIACA.



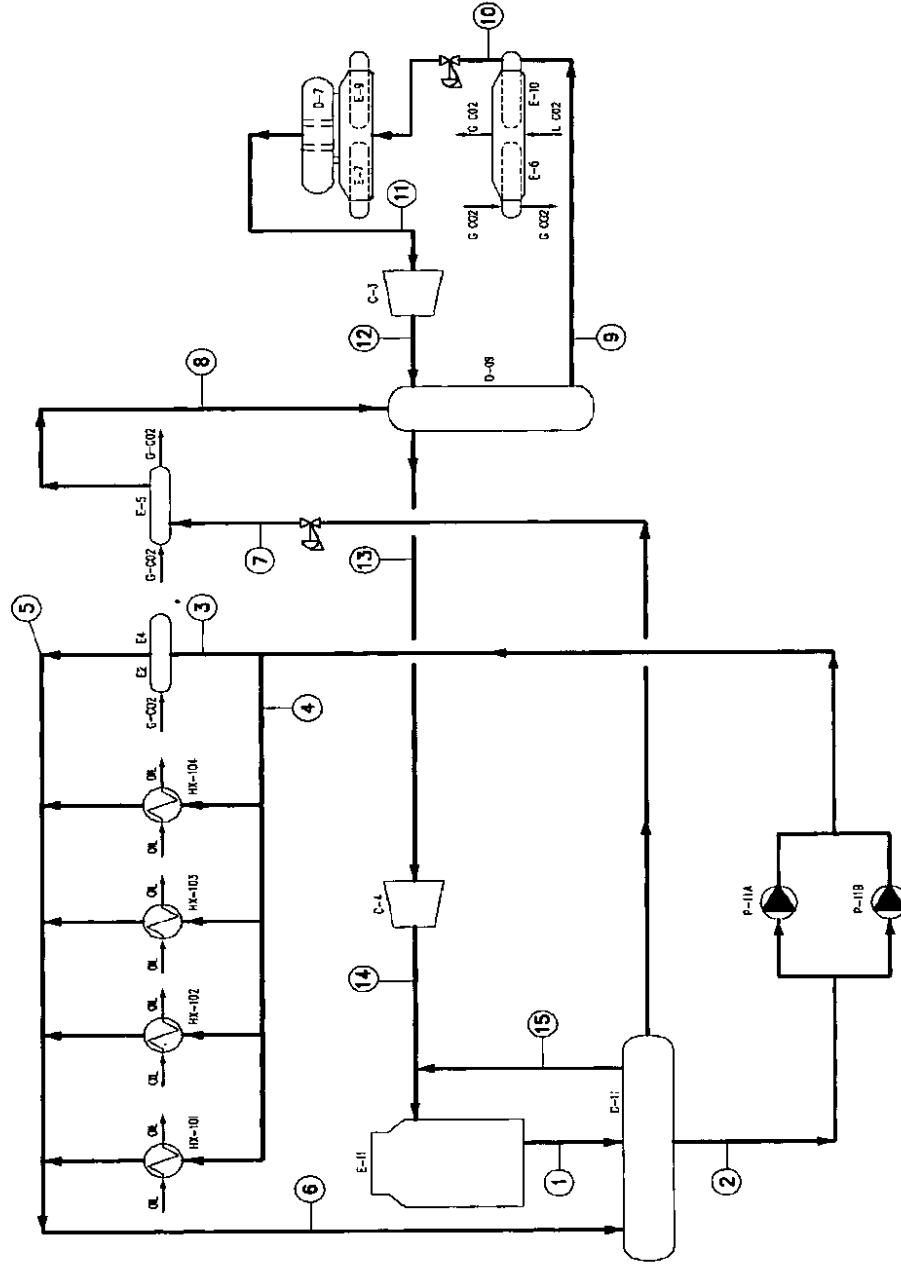
### Schema CO2 processo



ITEM	DESCRIPTION
E-2	CO2 INTERCOOLER
E-4	CO2 AFTERCOOLER
E-5	CO2 CHILLER
E-6/E-10	CO2 REBOILER
E-7	CONDENSER
E-8	CO2 HEAT-EXCHANGER
E-9	CO2 SUBCOOLER
O-1	G CO2 / LIQUID SEPARATOR
O-2	G CO2 / LIQUID SEPARATOR
D-5	G CO2 / LIQUID SEPARATOR
D-6A/B	DRYERS
D-7	CONDENSER
D-8	CO2 LIQUID SEPARATOR
D-9	CO2 LIQUID SEPARATOR
D-10	WATER SCRUBBER
D-11	CO2 STRIPPER
D-12	CO2 STRIPPER
C-1	CO2 COMPRESSOR STAGE
C-2	CO2 COMPRESSOR STAGE
O-3	OIL SEPARATOR
P-1	WATER PUMP
D-14 A/B	PLURIFER
F-01	DUST FILTER
F-02	DUST FILTER



Schema ciclo frigo ad AMMONIACA



ITEM	DESCRIPTION
C-3	NH3 COMPRESSOR STAGE
C-4	NH3 COMPRESSOR STAGE
E-2	CO2 INTERCOOLER
E-4	CO2 INTERCOOLER
E-5	CHILLER
E-6/E-10	CO2 REBOILER
HX-101	OL REBOILER
HX-102	OL REBOILER
HX-103	OL REBOILER
HX-104	OL REBOILER
D-7	G NH3/L NH3 SEPARATOR
D-9	NH3 INTERSTAGE DRUM
D-11	NH3 RECEIVER
P-11/A-B	NH3 PUMP
E-11	EVAPORATIVE CONDENSER



## EMISSIONI

In questo paragrafo vengono affrontati gli aspetti di dettaglio relativi agli scarichi idrici ed alle emissioni gassose.

### SCARICHI IDRICI

Sostanzialmente l'impianto di liquefazione della CO<sub>2</sub> non presenta scarichi idrici veri e propri.

Per quanto riguarda gli aspetti di processo abbiamo solo 3 m<sup>3</sup>/h di acqua demi che viene utilizzata nella torre di raffreddamento D10 e che viene poi recuperata nella rete delle acque di impianto.

Per quanto riguarda i servizi, invece, l'acqua di raffreddamento, utilizzata negli scambiatori di calore e nel condensatore evaporativo, viene prelevata dall'anello di distribuzione e resa in pressione al circuito, quindi non viene scaricata.

Infine, per quanto riguarda le acque meteoriche, la rete di raccolta è divisa in due parti:

- le acque meteoriche raccolte sul piazzale vengono indirizzate, tramite opportune pendenze, ai tombini che sono collegati alla rete delle acque bianche;
- le acque che provengono dalla zona degli skid (compresi i 3 m<sup>3</sup> di acqua demi) vengono invece raccolte in una rete separata dalla principale e convogliate alle fogne oleose e quindi all'impianto di trattamento in modo che non sussistano problemi per eventuali sversamenti (oli o quant'altro).

### SCARICHI GASSOSI

In materia di emissioni va anzitutto premesso che il bilancio delle emissioni legato a questo impianto è ampiamente positivo. L'impianto di purificazione e liquefazione utilizza infatti come materia prima l'eccesso di CO<sub>2</sub> (una portata di 100 tonnellate/giorno) risultante dall'impianto di produzione dell'ammoniaca ed attualmente indirizzata al camino. In altre parole, l'impianto in oggetto riduce di 100 ton/giorno le emissioni di CO<sub>2</sub> in atmosfera. A fronte di questa riduzione delle emissioni gassose, l'impianto genera due piccoli stream gassosi. Queste emissioni si riferiscono al ciclo di essiccamento (E1) ed al ciclo di liquefazione (E2) che vengono dettagliate di seguito. Volendo fare un bilancio molto grossolano si può dire che l'impianto a fronte di una riduzione di 100.200 kg/giorno di CO<sub>2</sub> grezza emette circa 125 kg/giorno di CO<sub>2</sub> più altri 75 kg/giorno di altri gas incondensabili quali Azoto, Argon con eventuali tracce di Metano, Idrogeno e Ossido di Carbonio.

Di seguito riassumiamo le caratteristiche generali dell'impianto:

- Tempo di utilizzazione degli impianti: 24 ore al giorno 365 giorni all'anno.
- Tempo di shut down: 5 minuti.
- Tempo di start up: 30 minuti.
- Materie prime utilizzate: CO<sub>2</sub> grezza 100,2 tonnellate/giorno
- Intermedi prodotti: nessuno.
  - Prodotti: CO<sub>2</sub> liquida 100 tonnellate al giorno destinati alla vendita sul mercato alimentare.
- Combustibili utilizzati: nessuno

### E1 - EMISSIONE DEL CICLO DI ESSICCAMENTO

Come indicato nella "descrizione dell'impianto", la CO<sub>2</sub> attraversa, in questa fase, una colonna riempita di allumina attivata con lo scopo di eliminare l'acqua presente nella CO<sub>2</sub>





prima di inviarla alla liquefazione. In realtà le colonne di allumina sono due poiché, per non interrompere la produzione mentre una lavora l'altra viene rigenerata. Essendo previsto un ciclo di rigenerazione della durata di 7,5 ore nell'arco delle 24 ore, è sempre operativa una sola colonna. La rigenerazione viene effettuata con aria calda ed ha lo scopo di attivare l'allumina, togliendo l'acqua che la stessa ha assorbito durante la fase di processo. La quantità di aria usata per la rigenerazione è di 200 Nmc/h ad una temperatura di 232° C all' ingresso nella colonna, con temperatura massima in uscita di 110° C. L'aria viene immessa in atmosfera con l'emissione E1. Tale L'emissione, come sopra indicato, emette all'aria la corrente proveniente dal ciclo di rigenerazione dell'allumina.

Caratteristiche dell'emissione E1:

- durata massima dell'emissione: 15 ore/giorno (2 cicli da 7,5 ore);
- portata in uscita al camino:  $Q_{max} = 200$  Nmc/h;
- temperatura: circa 110 °C;
- composizione chimica della corrente di emissione: 100 % di aria umida (non vi è presenza di altre impurezze);
- altezza dell'emissione: 5,9 metri dal suolo;
- diametro del tubo: 250 mm;
- area del tubo: 0,05 m<sup>2</sup>;
- orientamento: verticale,
- tipologia: discontinua.

## E2 - EMISSIONE DEL CICLO DI LIQUEFAZIONE

Nella fase di liquefazione, come dettagliato nel capitolo "descrizione dell'impianto", si ha la separazione dalla CO<sub>2</sub> gassosa dai gas inerti incondensabili, che vengono convogliati all'atmosfera attraverso il camino E2. La CO<sub>2</sub> grezza in ingresso all'impianto di liquefazione è di 100 ton/giorno. Dalla sezione di liquefazione, man mano che si accumulano gli inerti, si ha uno sfogo discontinuo verso il camino E2. Tale emissione è costituita pertanto dai gas incondensabili presenti nella CO<sub>2</sub>, più una parte di CO<sub>2</sub> che viene fatalmente trascinato.

Data la loro bassa concentrazione, l'emissione è discontinua con una frequenza di circa 6 secondi ogni 1,2 minuti di processo, la portata di tale emissione, durante i 6 secondi di sfiato, è di circa 60 Nmc/h.

Caratteristiche dell'emissione E2:

- durata massima dell'emissione: 2 ore/giorno;
- portata in uscita al camino:
  - istantanea = 60 Nmc/h;
  - totale = 5 Nm<sup>3</sup>/h
- temperatura: -10 / +35 °C;
- composizione chimica della corrente di emissione: 52% di CO<sub>2</sub> e per la rimanente parte da altri gas inerti quali N<sub>2</sub> e Ar.
- altezza dell'emissione: 4 metri dal suolo;
- diametro del tubo: 32 mm;
- area del tubo: 803 mm<sup>2</sup>
- orientamento: verticale;
- tipologia: discontinua.



QUADRO RIASSUNTIVO DELLE EMISSIONI

Punto di emissione provenienza e durata	Temp. °C	Portata (Nm3/h)	Frequenza nelle 24 ore (nr.)	Tipo di sostanza emessa	Concentrazione di sostanza emessa (gr/Nm3)	Altezza emissione dal suolo (m)	Sezione di emissione (m2)	Tipo di impianto di abbattimento	Data di messa a regime
E1: Essiccatori Allumina 7,5 ore/giorno	110	200	2	Aria umida	-----	5,9	0,05	-----	28-2-09
E2: Scarico Incondenabili 2 ore/giorno	-10 / +35	60	1200	CO2 Ar N2 CH4, H2, CO	1061 149 470 tracce	4	0,0008	-----	28-2-09



## 6) IMP. ADBLUE (PRODUZIONE SOLUZIONE UREICA AL 32,5%)

### Informazioni generali

L'ADBlue è il nome commerciale di una soluzione ureica ad elevata purezza che viene utilizzata come additivo per ridurre le emissioni di ossidi di azoto nei gas di scarico dei motori diesel e renderli così compatibili con le leggi vigenti e future.

L'impianto di Ad-Blue ha la capacità produttiva massima di circa 54 T/h di soluzione ureica alla concentrazione del 32,5%. Essa viene stoccata in 2 serbatoi dalla capacità di 1000 m<sup>3</sup> ognuno per consentire di analizzare la sua purezza prima che venga spedita, infatti mentre un serbatoio è in fase di riempimento, il secondo viene analizzato e se a specifica messo in spedizione. La capacità effettiva di produzione dell'impianto tuttavia sarà determinata dalla evoluzione del mercato, si stima che la produzione iniziale sarà di circa 50000 tonnellate anno.

### Descrizione del processo

La soluzione, prelevata in uscita E 905 bis, con una concentrazione di circa 70%, viene inviata allo stripper E945, per aumentare la concentrazione all' 80% circa. La soluzione all'80% viene rilanciata dalle pompe G968A/S per essere inviata al mixer statico per essere diluita con acqua demineralizzata alla specifica dell'Ad-Blue (32,5%).

Sulla linea uscita della soluzione di E905 Bis, a monte della valvola del livello Lv1016 è posizionato lo stacco per prelevare la soluzione per l'impianto Ad-Blue. La concentrazione in uscita a E905 Bis è circa 70% di urea e 2,5% di ammoniaca, con una temperatura di circa 130 °C. La quantità che viene prelevata è circa 25 T/h. La soluzione passa attraverso filtri DF907A/S, ed entrata in testa allo stripper. La pressione di lavoro dello stripper è di 0,4 bar assoluti ed è regolata da regolatore di pressione. I gas separati dal D970 condensano in E908.

La temperatura della soluzione in ingresso è di circa 80 °C. La soluzione passa poi all'interno dello stripper attraverso E945 (alimentato da circa 2500 Kg/h di vapore a 3 bar) e esce dallo stripper stesso in D971 ( separatore di fondo). In questo punto la temperatura della soluzione è di circa 101 °C, con una contrazione dell'80% di urea.

In uscita D971 sono posizionate le pompe G 968A/ S che possono rilanciare la soluzione ureica nei seguenti punti (a seconda della contrazione o delle esigenze produttive):

- a) A D903 per recuperare la soluzione al ciclo produttivo;
- b) Al mixer statico per la diluizione e raffreddamento per la produzione Ad -blue;
- c) Al serbatoio D910/a se la soluzione ureica è fuori specifica;
- d) Al D960 se in fase di bonifica per fermata gruppo.

La soluzione al 32,5%, dopo essere stata raffreddata nello scambiatore E951, viene inviata a i serbatoi di stoccaggio D980A e D980B. La produzione di Ad-Blue viene inviata a un serbatoio fino al suo totale riempimento. Prima di effettuare i carichi delle autocisterne viene eseguita l'analisi per verificare che la soluzione sia a specifica.

I Serbatoi sono posizionati all'esterno dell'impianto Urea e sono all'interno di un bacino di contenimento. All'interno del bacino di contenimento sono posizionate le pompe G971A e G971B, le quali possono aspirare la soluzione da entrambi i serbatoi e possono mandarla nei seguenti punti:



- a) alla rampa di carico per il carico delle autobotti;
- b) ai serbatoi D980A/B per riciclo;
- c) A D910/a in caso di fuori specifica del prodotto.

Per questa sezione del processo produttivo non ci sono emissioni liquide o gassose in quanto tutti gli effluenti di processo sono riciclati nelle opportune sezioni di impianto.

## Cialli Pamela

---

**Da:** yara.italia.ferrara@yara.postecert.it  
**Inviato:** mercoledì 7 novembre 2012 11.47  
**A:** Min. dell'Ambiente  
**Cc:** ARPA - Ferrara - Serv. IPPC; Barbara Cavicchi; Comune di Ferrara; Danny Franceus; per invio comunicaz. e documenti; Matteo Ghelli; Michele Giordano; Provincia di Fe - Serv. Ambiente; Regione Emilia Romagna - Serv. IPPC  
**Oggetto:** Comunicazione per modifiche non sostanziali per la Yara Italia S.p.A. dello Stab. di Ferrara  
**Allegati:** 2012-11-06 Lettera per comunicaz. non sostanziale.pdf.p7m; 2012-10-24 Pagamento tariffa.pdf.p7m; SCHEDA A\_Ottobre 2012\_Rev 3.pdf.p7m; SCHEDA C\_Ottobre 2012\_Rev 3.pdf.p7m; Sez. 5.a\_Imp. liq. CO2\_Rev. 3 Ott 2012.pdf.p7m; All C\_6 (Nuova Relaz proc prod) Rev\_3 Ott 2012.pdf.p7m  
**Priorità:** Alta

Buon giorno,

Trasmettiamo in allegato la comunicazione per le modifiche non sostanziali che si stanno progettando per lo stabilimento di Ferrara della Yara Italia S.p.A.

Insieme alla lettera di trasmissione si allega l'attestato del versamento della corrispondente tariffa istruttoria e tutta la documentazione descrittiva di tali modifiche.

Verranno successivamente trasmessi per posta raccomandata tutti i documenti in formato cartaceo e l'attestato del versamento in originale.

Rimaniamo a disposizione per chiarimenti,

Distinti saluti

## Cialli Pamela

---

**Da:** Per conto di: yara.italia.ferrara@yara.postecert.it [posta-certificata@postecert.it]  
**Inviato:** mercoledì 7 novembre 2012 11.48  
**A:** Min. dell'Ambiente  
**Cc:** ARPA - Ferrara - Serv. IPPC; Barbara Cavicchi; Comune di Ferrara; Danny Franceus; per invio comunicaz. e documenti; Matteo Ghelli; Michele Giordano; Provincia di Fe - Serv. Ambiente; Regione Emilia Romagna - Serv. IPPC  
**Oggetto:** POSTA CERTIFICATA: Comunicazione per modifiche non sostanziali per la Yara Italia S.p.A. dello Stab. di Ferrara  
**Allegati:** postacert.eml (1,60 MB); daticert.xml

### Messaggio di posta certificata

Il giorno 07/11/2012 alle ore 11:47:30 (+0100) il messaggio

"Comunicazione per modifiche non sostanziali per la Yara Italia S.p.A. dello Stab. di Ferrara" è stato inviato da "[yara.italia.ferrara@yara.postecert.it](mailto:yara.italia.ferrara@yara.postecert.it)"

ed indirizzato a:

[aia@pec.minambiente.it](mailto:aia@pec.minambiente.it)

[comune.ferrara@cert.comune.fe.it](mailto:comune.ferrara@cert.comune.fe.it)

[provincia.ferrara@cert.provincia.fe.it](mailto:provincia.ferrara@cert.provincia.fe.it)

[aofe@cert.arpa.emr.it](mailto:aofe@cert.arpa.emr.it)

[protocollo.ispra@ispra.legalmail.it](mailto:protocollo.ispra@ispra.legalmail.it)

[dgambsegr@postacert.regione.emilia-romagna.it](mailto:dgambsegr@postacert.regione.emilia-romagna.it)

[michele.giordano@yara.com](mailto:michele.giordano@yara.com)

[matteo.ghelli@yara.com](mailto:matteo.ghelli@yara.com)

[barbara.cavicchi@yara.com](mailto:barbara.cavicchi@yara.com)

[danny.franceus@yara.com](mailto:danny.franceus@yara.com)

Il messaggio originale è incluso in allegato.

Identificativo messaggio: [D4FF551B.00011F0D.DA7B63C0.7FEF7036.posta-certificata@postecert.it](mailto:D4FF551B.00011F0D.DA7B63C0.7FEF7036.posta-certificata@postecert.it)