www.dii.unipd.it

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

Relazione per la prova finale «Autorizzazione Integrata Ambientale: focus su assetto impiantistico ed emissioni in atmosfera di una media azienda chimica»

Tutor universitario

Prof.ssa Lorenzetti Alessandra

Laureando

Cifani Elena

Padova, 15/09/2022

www.dii.unipd.it

AUTORIZZAZIONE INTEGRATA AMBIENTALE

L'autorizzazione integrata ambientale (AIA) è l'autorizzazione di cui necessitano alcune aziende per uniformarsi ai principi di "integrated pollution prevention and control" (IPPC) dettati dall'Unione europea a partire dal 1996.
In sintesi l'AIA congloba in sé tutte le autorizzazioni ambientali che sono state rilasciate all'azienda nel corso degli anni da parte delle diverse autorità competenti.

In questa discussione si andranno ad analizzare l'assetto impiantistico e le emissioni in atmosfera della Marchi Industriale S.p.A. secondo le normative dell'AIA.
Rilevato che l'impianto della Marchi Industriale è certificato secondo la norma UNI EN ISO 14001, l'Autorizzazione Integrata Ambientale ha validità **12 anni**.

MARCHI INDUSTRIALE

MARCHI INDUSTRIALE

www.dii.unipd.it

Il Gruppo Marchi opera principalmente in due settori: chimica di base inorganica e quello delle energie rinnovabili. Nel settore della chimica di base inorganica il Gruppo è il leader assoluto in Italia nella produzione di acido solforico e solfato di potassio.

Oggi l'attività chimica del Gruppo Marchi è concentrata nello stabilimento di Marano Veneziano (Venezia) risalente al 1899, che comprende:

1. Due impianti per la produzione di Solfato di Potassio e Acido Cloridrico;
2. Un impianto per la produzione di Acido Solforico e OLUEM, Bisolfito di Sodio da Zolfo elementare;
3. Un impianto per la produzione di LABS (Acido Alchil-Benzensolfonico) e una linea di insaccamento per i fertilizzanti idrosolubili;
4. Un impianto per la produzione di Acido Solforico di elevata purezza: il "reagent grade" o "puro per analisi";
5. Quattro linee produttive di Flomar, prodotto utilizzato direttamente nei processi produttivi dell'industria cartacea e come flocculante per il trattamento e la chiarificazione delle acque.

PRODUZIONE ACIDO SOLFORICO E OLEUM

www.dii.unipd.it

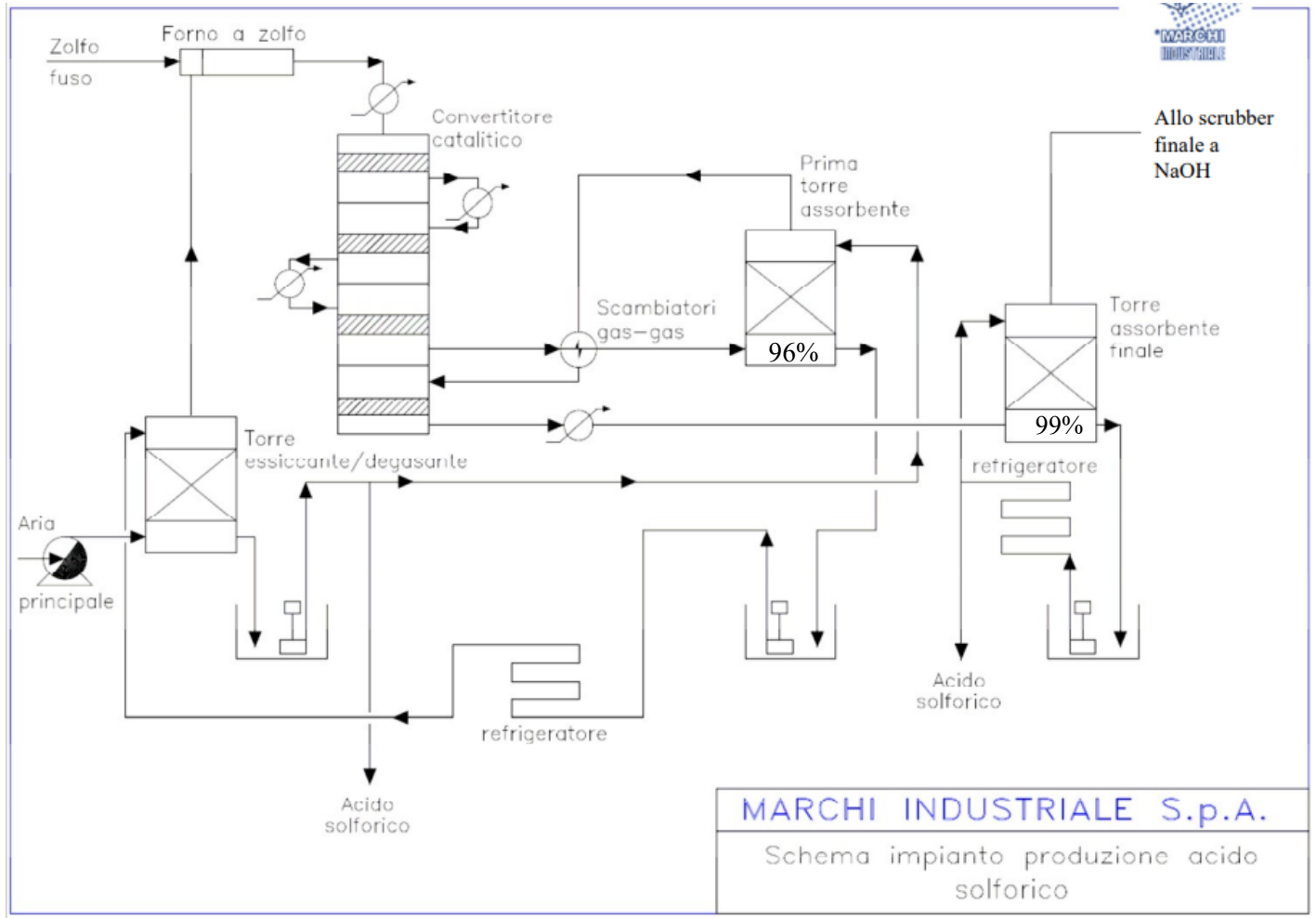
La produzione di acido solforico e oleum è effettuata mediante un processo a doppio assorbimento. L'impianto è progettato e mantenuto in marcia per 330 giorni all'anno.
Lo zolfo arriva allo stabilimento allo stato liquido, viene filtrato ed inviato ai serbatoi di stoccaggio. Lo zolfo liquido (130°C), dopo essere stato filtrato, viene prelevato mediante una pompa volumetrica ed inviato al bruciatore.
In ingresso nel forno a muffola (HI) ad una temperatura di 1100°C, lo zolfo viene polverizzato da un getto d'aria compressa precedentemente essiccata nella torre C1 con Acido Solforico.
L'ossidazione da solfo ad anidride solforosa avviene attraverso l'ingresso di un flusso d'aria nel forno, dando origine alla seguente reazione esotermica:

$$\mathbf{S + O_2 \rightarrow SO_2}$$

Il gas ricco di anidride solforica è inviato in controcorrente in torri con circolazione di acido solforico diluito, dove avviene l'assorbimento dell'anidride solforica e la formazione di acido solforico concentrato. Il processo di assorbimento avviene in due torri (doppio assorbimento), una è alimentata con i gas uscenti dal terzo stadio catalitico e produce acido solforico al 96÷99%, l'altra è alimentata con i gas uscenti dal quarto stadio catalitico e produce acido solforico al 99%. L'operazione di assorbimento è effettuata a circa 80÷90 °C.
L'acido solforico prodotto è in parte inviato allo stoccaggio e in parte diluito con acqua osmotizzata.

L'oleum (acido solforico fumante) è ottenuto in una colonna a parte, alimentata con una parte dei gas uscenti dal terzo stadio catalitico, opportunamente raffreddati. I gas risultanti, che contengono ancora anidride solforica, sono reimmessi nella corrente gassosa principale nel ciclo di produzione dell'acido solforico.

IMPIANTO PRODUZIONE H_2SO_4

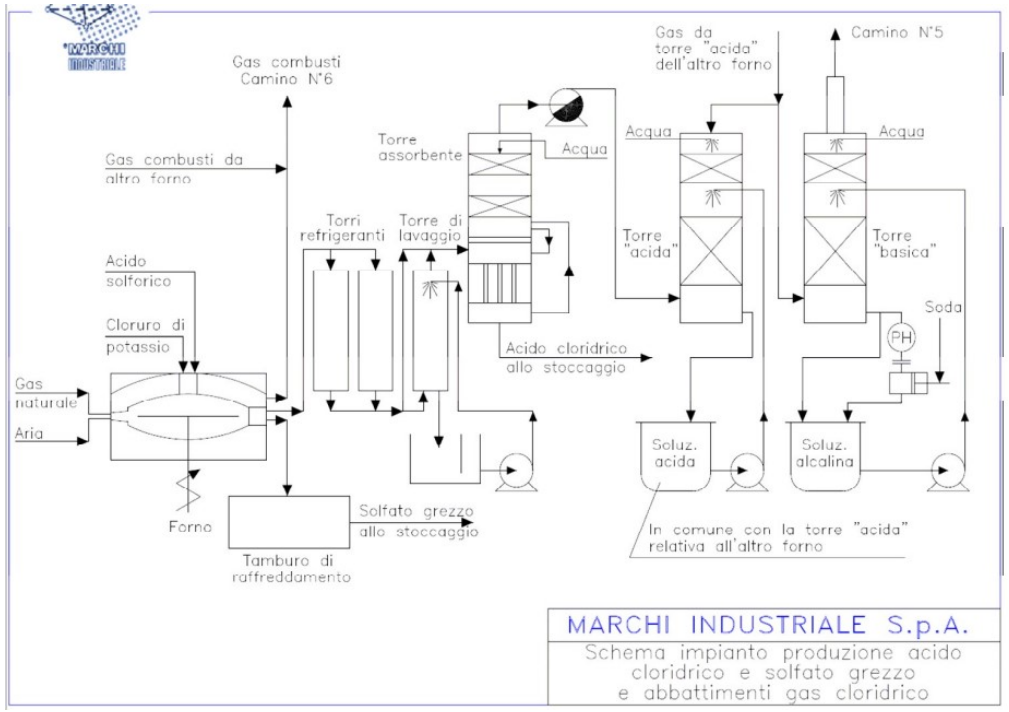


www.dii.unipd.it

PRODUZIONE HCl AL 32%

www.dii.unipd.it

Il processo consiste in una reazione di doppio scambio tra Acido Solforico e Cloruro di Potassio, da cui si ottiene Solfato di Potassio e Acido Cloridrico gassoso, successivamente assorbito in acqua per ottenere Acido Cloridrico al 32%. L'impianto è progettato per un funzionamento in continuo 24h su 24 e è mantenuto in marcia circa 330 g/anno.
Il Cloruro di Potassio e l'Acido Solforico al 99% sono alimentati in continuo a due forni a muffola, dove sono fatti reagire a 550 °C per formare Solfato di Potassio (solido) ed Acido Cloridrico (gas).



IMPATTO AMBIENTALE

www.dii.unipd.it

Vi sono molti parametri che possono influire sull'impatto ambientale. Oltre alle emissioni in atmosfera dobbiamo considerare anche l'impatto rinvenente da rumori, vibrazioni, odori e acque sotterranee.

Rumore e vibrazioni: la relazione sull'impatto acustico è stata svolta al fine di determinare l'impatto acustico causato dall'attività industriale sull'ambiente esterno.

Odori: non ci sono problematiche legate alla produzione di odori ed inoltre non si sono registrate segnalazioni pervenute in passato dall'estero.

Suolo, sottosuolo e acque sotterranee: per quanto riguarda l'impatto dell'attività dello stabilimento sulle acque sotterranee è dichiarato che:

- non sussiste il rischio di inquinamento delle acque di falda da percolazione di sostanze pericolose conseguente ad accumuli temporanei di materiali di processo o a deposito di rifiuti,
- non vi è interferenza dei flussi idrici sotterranei (prime falde) da parte di opere sotterranee,
- non vi è la riduzione della disponibilità di risorse idriche sotterranee in seguito all'attività della Marchi Industriale

Inquinamento elettromagnetico: indagini eseguite nel 2006 dal Programma Ambiente hanno mostrato il rispetto dei limiti per l'esposizione dei lavoratori ai campi elettromagnetici prodotti nelle aree di maggior rischio a seguito dell'utilizzo di energia elettrica nel processo produttivo.

EMISSIONI IN ATMOSFERA: EMISSIONI CONVOGLIATE

www.dii.unipd.it

Rientrano nella sottocategoria delle emissioni convogliate tutte quelle emissioni di inquinante che passano attraverso un condotto e, nel caso della Marchi Industriale, questo condotto non è altro che un camino.

Nella tabella a lato sono riportati i principali punti di emissione.

Al fine di verificare il rispetto dei limiti delle emissioni stabiliti dal PIC (Prior Informed Consent), gli autocontrolli dovranno essere effettuati per tutti i punti di emissione e il rapporto riassuntivo dell'azienda ha cadenza ***annuale***.

N.	Punto di emissione	Caratteristiche		Monitoraggio in continuo
		Altezza (m)	Sezione (m)	
Impianto di produzione di Acido Solforico, Oleum e Acido Alchil-Benzensolfonico (LABS)				
1	Torre di abbattimento a servizio del fusore di S	10,5	0,018	no
2	Camino di emergenza (alternativo al camino 3)	23,5	0,5	sì (per SO_2)
3	Camino principale dell'impianto di acido	20	0,5	sì (per SO_2)
E4	Riscaldatore a gasolio per il preriscaldamento del catalizzatore in fase di avviamento dell'impianto	10,7	0,08	no
Impianto di produzione di Acido Cloridrico commerciale al 32% e di Solfato di Potassio				
4	Emissioni diffuse impianto HCl	19	0,045	no
5	Torre di abbattimento a servizio dell'impianto HCl	19	0,038	no
6	Gas combusti per riscaldamento indiretto muffola (potenza termica 2,4 MW)	22,5	0,38	no
7	Vibrovaglio K_2SO_4	19	0,02	no
8	Silos stoccaggio carbonato di calcio	19	0,02	no
11	Carico autobotti HCl	14	0,028	no
12	Serbatoi sfiati HCl	15	0,018	no
23	Unità di insaccamento K_2SO_4	17	0,096	no
27	Tramoggia di carico KCl	12	0,0096	no
28	Trasporto pneumatico KCl – arrivo al forno 1	17,5	0,02	no
29	Trasporto pneumatico KCl – arrivo al forno 2	17,5	0,02	no
30	Trasporto pneumatico K_2SO_4 – arrivo al Cap.3	12	0,08	no
31	Trasporto pneumatico K_2SO_4 – arrivo al Cap. 5	12	0,08	no
Impianto di produzione di Policloruro di Alluminio al 18% e al 10%				
22	Silos carbonato di sodio	21	0,018	no
24	Generatore di vapore impianto PAC3	15	0,28	no
25	Abbattimento sfiati impianti PAC3	18	0,018	no
Attività generale				
E3	Generatore di vapore ausiliario a metano da 2,4 MW	11,6	0,196	no

INQUINANTI

Ad ogni camino sono associati degli inquinanti da cercare.
Ovviamente, vi sono dei metodi analitici per la determinazione degli inquinanti.
Ecco alcuni esempi:

- SO2: determinazione per via analitica mediante cromatografia ionica o metodi di Thorin;
- NOx: determinazione per via analitica mediante chemiluminescenza;
- HCl e H2SO4: determinazione mediante cromatografia ionica previo utilizzo di assorbitori a gorgogliamento;
- Polveri: determinazione gravimetrica e campionamento isocinetico del gas

CAMINO	Inquinanti									
	H_2S	SO_2	SO_3	H_2SO_4	HCl	Polveri	NO_x	CO	CO_2	Gas comb.
1) Fusore zolfo	X									
2) Camino principale impianto produttivo		X	X	X						
3) Torre a soda		X	X	X						
4) Captazione emissioni diffuse					X	X				
5) Camino principale produttivo					X					
6) Gas combusti riscaldamento muffola										X
7) Depolverizzazione vaglio						X				
8) Sfiato silos $CaCO_3$						X				
11) Abbattimento rampa di Carico HCl					X					
12) Abbattimento serbatoi HCl per PAC					X					
22) Filtro a maniche						X				
23) Camino principale impianto produttivo						X				
27) Trasporto pneumatico KCl tramoggia						X				
28) Trasporto pneumatico KCl arrivo forno						X				
29) Trasporto pneumatico KCl arrivo forno						X				
30) Trasporto pneumatico K_2SO_4						X				
31) Trasporto pneumatico K_2SO_4						X				

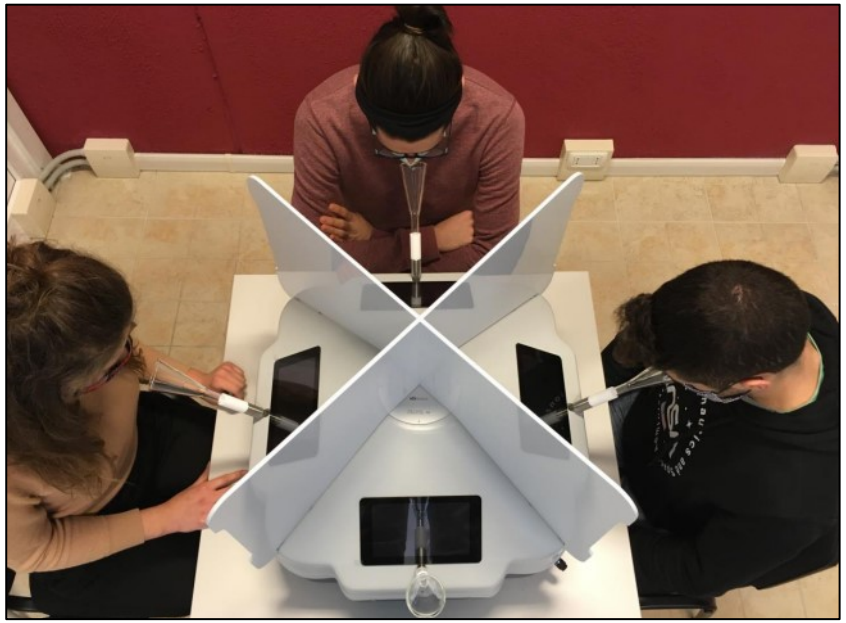
www.dii.unipd.it

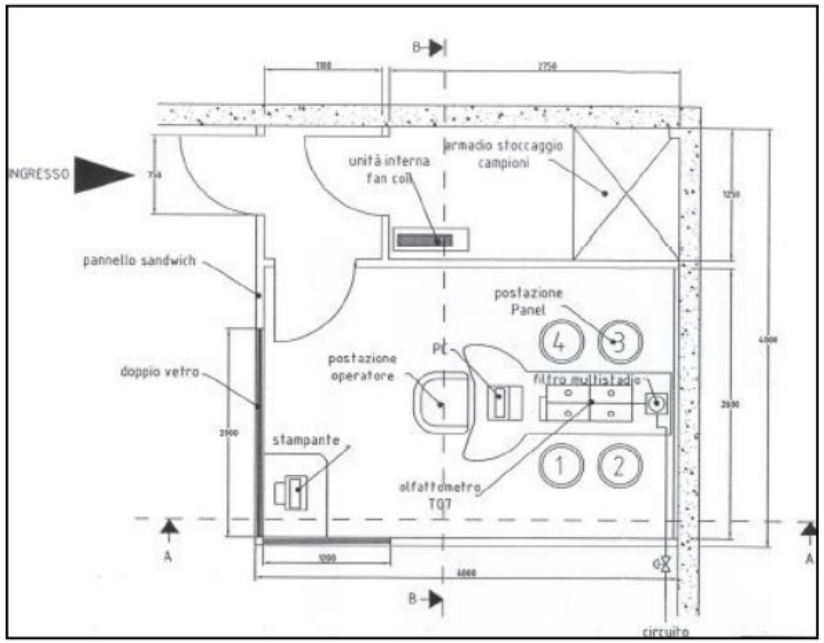
EMISSIONI ODORIGENE

www.dii.unipd.it

L'azienda è tenuta a mantenere in efficienza e implementare tutte le procedure tecnicoperative atte a limitare per quanto possibile le emissioni odorigene. È tenuta inoltre ad effettuare un monitoraggio periodico degli odori per la stima, il controllo e l'analisi dell'impatto olfattivo indotto dai processi produttivi.

L'olfattrometria dinamica, con l'utilizzo di esaminatori umani, è l'unico metodo accettato a livello internazionale per la misura dell'odore (European Commission – Integrated Pollution Prevention and Control, Reference Document on the General Principles of Monitoring, July 2003). La capacità di determinare un odore è legata a caratteristiche intrinseche delle intrinseche delle sostanze, quali diffusività o volatilità e struttura molecolare.





CAMPIONAMENTO IN IMPIANTO ED ELABORAZIONE DATI

www.dii.unipd.it

Il primo passo per la determinazione della concentrazione di odore è il prelievo di campioni rappresentativi delle sorgenti emissive quali i camini.

I risultati ottenuti sono stati successivamente riportati in tabella mettendo in evidenza la tipologia di emissione, l'ora del prelievo, la temperatura effluente, l'umidità relativa, la velocità e la COD (domanda chimica di ossigeno).
Alla luce di questi risultati, non si è ritenuto opportuno procedere ad un aggiornamento dello studio della dispersione dell'odore sul territorio in quanto conformi ai limiti di legge previsti dalla "Deliberazione Giunta Regionale 15 febbraio 2012 – n. IX/3018.

TIPOLOGIA DI EMISSIONE			Ora prelievo	T effluente (°C)	U. relativa (%)	Velocità (m/s)	COD (ou_E/m^3)
1	Camino 1	Sorgente puntuale	10:25	27,1	99,9	16,5	910
2		Sorgente puntuale	10:40	27,4	99,9	16,2	910
3		Sorgente puntuale	10:55	27,3	99,9	16,3	880
1	Camino 3	Sorgente puntuale	12:55	24,9	83,7	15,0	140
2		Sorgente puntuale	13:05	25,0	84,2	14,8	140
3		Sorgente puntuale	13:15	25,2	84,3	14,7	130
1	Camino 11	Sorgente puntuale	13:20	23,4	92,0	4,0	150
2		Sorgente puntuale	13:30	23,6	92,1	4,1	120
3		Sorgente puntuale	13:40	23,6	92,4	4,0	110

CONCLUSIONE

www.dii.unipd.it

GRAZIE PER L'ATTENZIONE