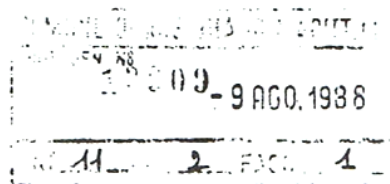


COMUNE DI
ROSIGNANO MARITTIMO (LI)

L'IMPIANTO DI POLIMERIZZAZIONE
DEL CVM A ROSIGNANO SOLVAY



PARTE I -

L'IMPIANTO DI POLIMERIZZAZIONE
DEL CVM A ROSIGNANO SOLVAY

Emo CHIellini
Severino ZANELLI

INDICE

1. PREMESSA	pag. 1
2. INCARICO AFFIDATO ALLA COMMISSIONE E SUA COMPOSIZIONE	pag. 2
3. CONSIDERAZIONI GENERALI SUL PIANO SOLVAY RIGUARDANTE IL PVC	pag. 3
4. DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO	pag. 4
5. DESCRIZIONE DEL PROCESSO	pag. 6
5.1. Stoccaggio primario CVM	pag. 6
5.2. Stoccaggio giornaliero CVM	pag. 6
5.3. Stoccaggi ausiliari	pag. 7
5.4. Soluzioni ausiliari	pag. 7
5.5. Iniziatori di polimerizzazione	pag. 7
5.6. Polimerizzazione	pag. 8
5.7. Unità di degasaggio e stripping	pag. 8
5.8. Liquefazione del CVM recuperato	pag. 9
5.9. Trattamento del gas di coda	pag. 9
5.10. Centrifugazione torbida	pag. 9
5.11. Essiccamento PVC umido	pag. 10
5.12. Stoccaggio ed imballaggio	pag. 10
6. SMALTIMENTO DEI RESIDUI SOLIDI	pag. 11
7. RISCHI DI INCIDENTI RILEVANTI	pag. 11
7.1. Sistema di scarico carri ferroviari	pag. 12
7.2. Sistema di alimentazione al polimerizzatore	pag. 13
7.3. Incidenti nei polimerizzatori di CVM	pag. 14
7.4. Affidabilità del sistema di incenerimento	pag. 16
7.5. Osservazione sulla stima delle frequenze-incidente	pag. 17
7.6. Valutazione delle conseguenze	pag. 18
8. VALUTAZIONE DELLE PERDITE DI CVM COME TALE O SOTTO FORMA DI POLVERE DI PVC	pag. 20
8.1. Trattamento dei gas di coda	pag. 20
8.2. Essiccamento del PVC	pag. 21
8.3. Insilaggio ed imballaggio	pag. 22
8.4. Scarico acque reflue	pag. 22
8.5. Quantità di CVM bruciata all'inceneritore	pag. 23
8.6. Bilancio globale CVM	pag. 23

1. PREMESSA

La Società Solvay C.ie ha presentato all'Amministrazione Comunale di Rosignano Marittimo un piano di sviluppo dello stabilimento che si riferisce in particolare alla produzione e all'impiego del cloro per produrre Polivinil Cloruro (PVC). Il piano si articola in più fasi temporali, che possono essere riassunte nel modo seguente (dal doc. Solvay Direzione naz. per l'Italia, Milano 20-3-87):

- 1) Arrivo del Cloruro di vinile monomero (CVM) per ferrovia in stabilimento, suo stoccaggio nella sfera esistente in stabilimento, già impiegato per quello scopo e in uno dei sigari interrati previsti; costruzione di un impianto per produrre PVC su due linee.
- 2) Costruzione di due nuovi sigari interrati per lo stoccaggio di CVM, adatti alla sua movimentazione via pontile di Vada.
- 3) Costruzione di un impianto per la produzione di CVM da cloro ed etilene; raddoppio dell'impianto di polimerizzazione.

La nascita di un impianto per la produzione di CVM, date le dimensioni richieste dalla economia di scala, richiederanno l'aumento della produzione del cloro e della capacità di stoccaggio dell'etilene.

In documenti più recenti Solvay (Vada Porta per l'Europa Direzione nazionale per l'Italia Giugno 1988) scrive che la necessità di aumentare lo stoccaggio dell'etilene deriva anche dall'aumentata produzione di Polietilene (PE); per tale ragione l'ampliamento è attuale e dovrà essere eseguito senza attendere la terza fase del piano di sviluppo del PVC.

2. INCARICO AFFIDATO ALLA COMMISSIONE E SUA COMPOSIZIONE

Il piano per la produzione di PVC è stato illustrato da Solvay C.I.e alla Giunta Municipale di Rosignano Marittimo e ai Capigruppo consiglieri il 15/10/87.

Successivamente il Consiglio Comunale ha deciso di istituire una "Commissione Tecnica di Studio per la valutazione delle realizzazioni che Solvay proponeva".

Le realizzazioni proposte e documentate riguardavano esclusivamente la fase 1, pur essendo esse esplicitamente inserite nel piano complessivo articolato in almeno tre fasi.

La Commissione Tecnica ha perciò esaminato in dettaglio:

- la movimentazione di CVM con carri ferroviari;
- lo stoccaggio in stabilimento;
- la tecnologia di produzione del polimero;
- la tecnica di preparazione delle cariche;
- la purificazione e la separazione del polimero;
- l'essiccamento del prodotto;
- gli impianti di servizio connessi con la produzione di PVC.

La Commissione, pur nei limiti del compito assegnato, ha esaminato le linee generali del piano, formulando alcune considerazioni generali.

Il 14/11/87, l'Amministrazione Comunale ha riunito per la prima volta la Commissione composta da:

- Prof. E. Chiellini;
- Prof. N. Lopriero;
- Dott. R. Morelli;
- Prof. Ing. S. Zanelli.

Successivamente detta Commissione è stata integrata da:

- Dott. R. Faillace;
- Dott. P. Squarci;
- Ing. A. Zapponi;
- Dott. Trifoglio.

3. CONSIDERAZIONI GENERALI SUL PIANO SOLVAY RIGUARDANTE IL P

Lo Stabilimento Solvay di Rosignano dopo la chiusura dell'impianto CVM da acetilene, conseguente alla chiusura del CK, produce quantità di cloro molto superiore a quelle che impiega per la fabbricazione dei clorometani e del clarene. Essendo il futuro dei clorometani molto incerto, il ciclo produttivo complessivo apparirà sempre più simile ad un animale zoppo, la cui gamba lesa è rappresentata dal mancato utilizzo del cloro prodotto nell'elettrolisi.

In numerosi stabilimenti petrolchimici, il cloro derivante dall'elettrolisi viene impiegato per la produzione di cloruro di vinile (CVM) che spesso è polimerizzato nello stesso stabilimento per produrre PVC.

Una soluzione simile limita gli stoccaggi di cloro, ne evita il trasporto, non richiede movimentazione di CVM, mentre il prodotto in uscita è il polimero, che è materiale praticamente inerte.

Dal punto di vista dello sviluppo dello Stabilimento Solvay di Rosignano, la soluzione sopra delineata è auspicabile e realizzabile in quanto il monomero CVM può essere prodotto da etilene e cloro per essere successivamente polimerizzato.

Non si colloca in tale logica il progetto di introdurre il CVM in Rosignano dove sarebbe soltanto polimerizzato, perché tale soluzione non fa aumentare l'impiego del cloro e richiede la movimentazione e lo stoccaggio di CVM.

Alla luce di tali considerazioni generali l'esame di quanto la Società vuole realizzare nella fase 1 assume un aspetto positivo a patto che tutto il piano (comprendente l'impianto di produzione monomero) sia attuato.

La sua realizzazione in tempi successivi prevede un periodo transitorio durante il quale si avrà, come già detto, movimentazione e stoccaggio CVM senza avere riduzione nella movimentazione e stoccaggio di cloro.

4. DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO

L'impianto di PVC è localizzato nello Stabilimento di Rosignano fra l'area elettrolisi, l'area perossidi, confina con la strada comunale esterna che costeggia il lato sud dello Stabilimento Solvay ed il binario ferroviario interno che va all'impianto di Elettrolisi (vedi Tav. R173722).

L'impianto, la cui realizzazione è prevista nella prima fase, si articola in:

- 1) Stazione di scarico carri ferroviari di CVM con fossa di raccolta dei colaticci.
- 2) Serbatoio giornaliero sferico fuori terra con fossa di raccolta dei colaticci.
- 3) Reparto preparazione iniziatore in una struttura aperta a piani con tetto di protezione.
- 4) Reparto preparazione materie ausiliarie in capannoni ad un piano con serbatoi di stoccaggio esterni.
- 5) Reparto servizi generali comprendenti tre box di protezione per i gruppi frigoriferi con vari serbatoi e pompe incluso quello per l'acqua refrigerata a 5°C.
- 6) Reparto Polimerizzazione e degasaggio costituito da 2 linee in parallelo i cui elementi essenziali sono a loro volta reattori di polimerizzazione con condensatore, degasatore, stripper.
Il reparto è montato su una struttura aperta sviluppata su piani.
- 7) Gasometro per la raccolta del CVM gassoso.
- 8) Impianti per la liquefazione del CVM gassoso recuperato montato sotto tettoia su più livelli.
- 9) Impianto per il trattamento dei gas di coda, costituito da un bruciatore e da un sistema di lavaggio dei gas.

I particolari dell'impianto sono ancora da definire.

- 10) Serbatoi per le torbide con relative centrifughe ed essiccamento a letto fluido (separatori di polveri e sili di attesa) in doppia linea.

I serbatoi della torbida ed i sili di attesa sono all'aperto mentre il resto dell'apparecchiatura è sviluppata a due piani.

- 11) Stoccaggio PVC costituito da 12 sili di stoccaggio all'aperto predisposto per il carico su autocarri.
- 12) Reparto imballaggio e immagazzinamento sacchi PVC localizzato in capannone ad un piano.
- 13) Sala controllo.
- 14) Cabina elettrica.
- 15) Servizi generali, rete fognaria ed impianto antincendio.

5. DESCRIZIONE DEL PROCESSO

Il ciclo tecnologico per la produzione di polivinilcloruro (PVC) mediante polimerizzazione del cloruro di vinile (CVM) prevede le seguenti operazioni fondamentali che sono globalmente rappresentate nello schema a blocchi (Fig.1). La descrizione tecnica dei vari stadi di processo è relativa ad una produzione annua di PVC di 40.000 t./anno in via preliminare, essendo tuttavia previsto a regime la duplicazione dell'impianto per una potenzialità produttiva di 80.000 t./anno. La produzione viene realizzata su due linee di polimerizzazione.

5.1. Stoccaggio primario CVM

Ricevimento a mezzo ferrovia o via mare di CVM con conseguente stoccaggio in serbatoio a sigaro interrato (75 m. lungo e 7 m. largo) della capacità di 2.800 mc. corrispondenti a 2.500 t. di CVM, tenuto a temperatura ambiente e pressione (4 bar). La movimentazione prevista è di 40.000 t./anno e ogni carico è di 2.500 t. per 16 operazioni per anno con frequenza media = 1-2/mese. In assetto definitivo è prevista l'installazione di altri due serbatoi della stessa dimensione.

5.2. Stoccaggio giornaliero CVM

Prevede il trasferimento di CVM liquido al serbatoio giornaliero, installato presso l'impianto mediante idonea tubazione. Tale serbatoio è costituito da una sfera in acciaio della capacità di 800 mc., corrispondente a 700 t. di CVM; frequenza trasferimento: $40.000/700 = 57/\text{anno} = 1-2/\text{settimana}$. E' prevista una fossa di raccolta a tenuta per eventuali fuoriuscite di CVM.

L'indagine storica sugli incidenti in impianti di produzione PVC effettuata dalla Società ICARD di Pisa, ha mostrato che gli stadi del processo che comportano movimentazione di CVM da carri ferroviari o navi a serbatoi di stoccaggio e da questi al reattore sono caratterizzati dalle incidenze più elevate di rischio in tutto il processo di produzione. Come ovvia conseguenza la produzione in loco di CVM abbatterebbe notevolmente il tasso di incidenti in movimentazione del CVM dovuti principalmente a cause esterne (deragliamento e collisione dei mezzi di trasporto).

5.3. Stoccaggi ausiliari

Lo stoccaggio di reattivi di diversa natura (precursori, iniziatori, disperdenti, stabilizzanti, antiossidanti, etc.) riportati in Tab.1, in prevalenza solidi o liquidi a bassa tensione di vapore, viene effettuato in previsione della preparazione delle relative soluzioni e dispersioni in acqua o miscela.

5.4. Soluzioni ausiliari

Sono previste unità di preparazione soluzioni acquose materie ausiliarie. Queste sono costituite da serbatoi muniti di agitatori, dai quali le soluzioni una volta preparate vengono pompate nei relativi serbatoi di stoccaggio.

5.5. Iniziatori di polimerizzazione

E' prevista la preparazione dell'iniziatore di polimerizzazione in impianto a parte dimensionato per produzioni discontinue di 100-200 kg. ogni volta di iniziatore puro disperso in fase acquosa, consistente in un perossido organico ottenuto in sito per ossidazione di precursori con perossido di idrogeno in ambiente alcalino.

: L'analisi dei possibili incidenti e la stima della loro frequenza è riportata nel successivo punto "Rischi di incidenti rilevanti".

5.6. Polimerizzazione

L'unità è costituita da un serbatoio munito di una pompa di circolazione e di uno scambiatore con acqua a +5°C. La polimerizzazione del CVM viene realizzata mediante la tecnica "in sospensione" in un reattore di grande capacità (120 mc) con alimentazione in automatico di ausiliari di reazione, acqua, anche preriscaldata tra 70 e 180 °C, CVM ed iniziatore.

La reazione di polimerizzazione avviene con sviluppo di calore, 336 kcal/kg., che viene smaltito per raffreddamento con acqua ad una temperatura minima di ingresso di 15-20 °C. La temperatura di polimerizzazione può variare da 45 a 80 °C e si attesta per gran parte del tempo di reazione intorno a 70 °C. Ai limiti di temperatura indicati corrispondono pressioni di 7 e 15,5 bar.

Il controllo cinetico della polimerizzazione viene realizzato con una pompa dosatrice a flusso regolata in base alla temperatura del ricircolo del circuito di raffreddamento.

La polimerizzazione viene arrestata a conversioni variabili tra 80 e 90% dopo una durata complessiva di circa 4 ore.

Il PVC prodotto per ogni preparazione è di circa 40 t.

Le preparazioni previste sono 3 per giorno.

5.7. Unità di degasaggio e stripping. Recupero CVM.

Il CVM non polimerizzato, 10-20% della carica iniziale (4 - 8 t.), viene recuperato attraverso una sequenza di operazioni che prevedono:

- depressurizzazione e degasaggio in un degasatore dotato di un sistema di iniezione di acqua surriscaldata fino al raggiungimento di una Tmax di 105 °C.
- stripping con vapore diretto fino alla pressione di 300 mm Hg sia sulla torbida che sulle acque di processo.

La solubilità del CVM in acqua pura alla pressione di esercizio è di 0,11 %.

Il CVM recuperato viene inviato ad un gasometro ad umido da 2000 mc successivamente liquefatto e riciclato.

5.8. Liquefazione del CVM recuperato

Il CVM gassoso proveniente dal gasometro viene compresso a 5,5 bar e viene quindi liquefatto mediante passaggio in tre scambiatori in serie operanti alle temperature di 28 °C e -40°C. Il CVM recuperato viene inviato allo stoccaggio giornaliero per il reimpiego.

L'installazione di recupero CVM è prevista per trattare 1200 Nmc/ora di gas entrante corrispondente a 3000 kg/ora di CVM liquefatto.

5.9. Trattamento del gas di coda

Gli incondensabili a -40°C, costituiti da una miscela di N_2 , O_2 e CVM ad una portata approssimativa in kg/ora di 48 N_2 , 60 O_2 e 6 CVM, vengono inviati ad una unità di incenerimento costituita da un bruciatore alimentato a metano connesso ad un abbattitore con soda caustica. Gli fumi dopo abbattimento e passaggio in filtri vengono immessi in atmosfera. Le emissioni previste al camino risultano, per una portata di 250 Nmc/ora alla temperatura di 60°C, di

3-4 mg/Nmc (CVM) pari a 1.0-1.5 ppm

50 mg/Nmc (HCl + Cl₂)

5.10. Centrifugazione torbida

La sospensione acquosa di PVC viene inviata ad una centrifuga decantatrice in cui si separa la maggior quantità di acqua che viene avviata ad una vasca di decantazione e quindi allo "stripping" delle acque reflue di processo.

Il PVC umido contiene 30-40 mg/kg (secco) di VCM mentre le acque reflue, dopo stripping sono dichiarate contenere 0,5-1 ppm di VCM.

5.11. Essiccamento PVC umido

Il PVC umido proveniente dalla centrifuga passa in essiccatore a letto fluido e viene essiccato con aria preriscaldata a 60-70 °C ed a pressione atmosferica.

La potenzialità di ognuna delle due linee è di 6250 kg/ora di prodotto essiccato.

L'aria uscente dagli essiccatori con una portata prevista di 65000 Nmc/ora è dichiarata contenere:

PVC polvere	10 mg/Nmc	3.6 ppm
CVM max	10 mg/Nmc	3.6 ppm
CVM medio	6 mg/Nmc	2.2 ppm

L'abbattimento delle polveri verrà effettuato mediante cicloni di dimensioni e capacità non ancora ben definite.

5.12. Stoccaggio ed imballaggio

Il PVC proveniente dalle linee di essiccamento viene inviato allo stoccaggio per mezzo di trasporto pneumatico in una serie di 12 silos muniti di filtri a manica per abbattimento delle polveri.

L'imballaggio viene effettuato da un silos munito di filtro a maniche del tipo indicato.

Il PVC, prodotto finito, è dichiarato per un contenuto in CVM di 1 ppm.

6. SMALTIMENTO DEI RESIDUI SOLIDI

L'impianto di PVC in linea teorica non produce alcun residuo solido da smaltire poiché il solido in uscita dall'impianto costituisce il prodotto.

In realtà le centrifughe di separazione della torbida scaricano acqua contenente solidi che dovranno essere separati per decantazione a piè d'impianto.

Dalle autoclavi, durante le operazioni di pulizia, escono quantità non trascurabili di polimero agglomerato in croste, che deve essere smaltito.

Parimenti devono essere smaltite le cariche che, per qualche causa imprevista, non hanno dato prodotto con le specifiche richieste.

Solvay prevede di raccogliere tutto il PVC non direttamente commerciabile e spedirlo allo Stabilimento di Ferrara, già attrezzato al recupero e allo smaltimento del polimero non a specifica.

La soluzione appare certamente realizzabile, dovrà comunque essere organizzato il trasporto definendo la procedura tecnica e le modalità di controllo.

7. RISCHI DI INCIDENTI RILEVANTI

La possibilità che l'impianto di produzione di PVC e il servizio di scarico del monomero diano luogo a incidenti rilevanti è stata analizzata nello "Studio di affidabilità e rischio" P 1882 A del giugno 1988 redatto da CTIP di Roma.

Per l'identificazione degli incidenti rilevanti che potrebbero accadere, è stato seguito un cosiddetto "Metodo di valutazione preliminare di rischio". Questo metodo permette una identificazione di tutti i possibili incidenti che possono accadere nell'impianto fornendo le indicazioni di massima per una classificazione e la scelta di quelli che necessitano di una analisi più approfondita. Per analisi approfondita s'intende un'analisi quantitativa degli incidenti riguardo le possibili conseguenze derivanti da un loro accadimento e riguardo le loro probabilità di accadimento.

Gli incidenti rilevanti, da approfondire quantitativamente, individuati attraverso questa analisi preliminare sono:

7.1. Sistema di scarico carri ferroviari VCM

L'incidente 1.1. ipotizzato da CTIP consiste nel rilascio istantaneo di 50t. di VCM liquido dal serbatoio di un carro ferroviario pronto allo scarico.

Il rilascio può essere provocato da una catastrofica lesione del serbatoio stesso causata a sua volta da un urto di sufficiente energia da parte di un altro carro ferroviario in movimentazione oppure da un aumento della pressione interna del serbatoio tale da superare il 150% della sua pressione di progetto.

La frequenza di accadimento annuo risultante, tenendo conto dei tempi di scarico dei vagoni e del tempo necessario per il loro posizionamento è:

$$1.88 \times 10^{-7} \text{ eventi per anno}$$

Frequenza considerata del tutto trascurabile.

Sono state tuttavia considerate le conseguenze derivanti dal rilascio che portano alla formazione di una nube che conserva le caratteristiche di infiammabilità fino ad una distanza che, pur essendo variabile con le condizioni meteorologiche, è stimabile intorno a 500 m. dal rilascio.

Le distanze alle quali si hanno sovrappressioni dannose in caso di esplosione della stessa nube sono circa 300 m, mentre i danni provocati dall'incendio del CVM rilasciato si hanno fino a distanze di 150 m. L'incidente 1.2. CTIP è costituito dal rilascio di un flusso continuo di circa 15 kg/sec di VCM liquido nell'area di scarico dei carri ferroviari, dovuto ad una rottura del tubo di trasferimento VCM da 3", ad un mancato o difettoso accoppiamento del braccio di carico o infine ad una lesione della pompa dovuta a sovrappressione.

La durata massima di rilascio all'atmosfera di CVM dovuto a questo top è di circa un'ora pari al massimo contenuto di un carro ferroviario (50 t.) diviso la portata di scarico. La frequenza di accadimento per anno, tenendo conto dei tempi di posizionamento e scarico dei vagoni è:

3.47×10^{-2} eventi per anno

Frequenza considerata bassa, ma certamente superiore a quella dell'incidente 1.1.

Le conseguenze sono inferiori a quelle riassunte per l'incidente precedente in quanto la stessa quantità di CVM si scarica in un tempo di circa un'ora.

7.2. Sistema di alimentazione al polimerizzatore

L'incidente 2.1. CTIP prende in considerazione il possibile rilascio all'atmosfera di una corrente continua di circa 69 kg/sec di VCM liquido che può essere causato dalla rottura della tubazione di mandata della pompa di trasferimento p-701. ;

La tubazione trasferimento CVM ha un diametro di 6" e la sua rottura può essere ipotizzata per un urto esterno da parte dei macchinari di una certa dimensione, in movimento nell'area considerata.

La frequenza di accadimento ottenuta per tale incidente, tenendo conto del tempo di funzionamento del sistema, è :

$2,67 \times 10^{-11}$ incidenti per anno

Frequenza considerata del tutto trascurabile.

Le conseguenze sono di minor entità rispetto a quelle descritte per l'incidente 1.1.

L'incidente 2.2. ipotizzato da CTIP prende in considerazione il possibile rilascio all'atmosfera di una corrente continua di circa 20 kg/sec di VCM liquido, causato dalla rottura di una tubazione da 2", ad esempio il drenaggio dei filtri VCM o da una serie di errate manovre nella manutenzione degli stessi filtri con la possibilità finale di rilascio di VCM attraverso la flangia di chiusura.

La frequenza di accadimento ottenuta, tenendo conto dei tempi di esercizio del sistema e dei tempi di manutenzione è

$$3,60 \times 10^{-7}$$

Frequenza considerata del tutto trascurabile.

7.3. Incidenti nei polimerizzatori di VCM

La polimerizzazione del VCM in polimerizzatori da 120 mc, simili a quelli che Solvay intende impiegare è stata studiata in dettaglio sia dal punto di vista processistico sia da quello impiantistico.

7.3.1. Conclusioni dello studio del processo

Il processo di polimerizzazione studiato nel lavoro allegato (E. Chiellini, S. Zanelli: Studio del processo di polimerizzazione del cloruro di vinile - Solvay C.ie), pur essendo ispirato alla Tecnologia impiegata da Solvay C.ie, non la segue del tutto nella modalità di riscaldamento del reattore, nella tecnica di regolazione e nelle caratteristiche delle cariche. Sono tuttavia presenti gli elementi essenziali che differenziano tale tecnologia da quella esaminata nello studio citato del 1983: in particolare è stato cambiato il tipo di iniziatore e la modalità usata per la sua aggiunta, che si sono rivelati due elementi molto importanti per il controllo delle condizioni di reazione.

Le prove effettuate nel presente lavoro dimostrano che con una scelta opportuna dell'iniziatore e regolando la sua introduzione nel reattore è possibile mantenere le variazioni di temperatura entro limiti molto piccoli e quindi in condizioni di sicurezza ottenendo conversione del 90-95% in meno di 4 ore.

La regolazione proposta da Solvay per il reattore, si basa infatti sul controllo della portata di addizione dell'iniziatore, oltre che sull'uso dell'acqua per il raffreddamento disponibile a 5°C.

In sintesi si può concludere che l'impiego di acqua fredda e l'addizione frazionata dell'iniziatore opportunamente scelto consentono di utilizzare reattori della capacità di oltre 100 mc in condizioni di sicurezza.

7.3.2. Studio impiantistico della polimerizzazione

L'incidente 3.1. ipotizzato da CTIP consiste nel rilascio all'atmosfera del contenuto di una delle due autoclave attraverso il disco di rottura e la valvola di sicurezza.

Due sono le cause che possono determinare questo evento: la prima è un'apertura spuria della valvola di sicurezza contemporanea ad un cattivo funzionamento del disco di rottura posto a protezione della valvola stessa insieme al mancato funzionamento del sistema di allarme di alta pressione installato tra i due sistemi indicati; la seconda è un innalzamento della pressione all'interno dell'autoclave, causato da un mancato controllo della reazione di polimerizzazione, tale da superare il valore di set dei sistemi di scarico di emergenza, contemporaneo al mancato funzionamento dei sistemi di inibizione della reazione stessa.

Il contenuto dell'autoclave è composto da 40 t. di CVM ed acqua oltre a trascurabili quantità di iniziatore di reazione e additivi. La frequenza di accadimento, che tiene conto di tutte le possibili cause iniziatrici e dell'affidabilità dei sistemi di protezione è pari a $1,21 \times 10^{-6}$ accadimenti/anno. Frequenza considerata del tutto trascurabile. In particolare la frequenza di rilascio del CVM per mancato controllo della reazione è $1,21 \times 10^{-17}$ accadimenti/anno, frequenza così bassa da essere priva di significato.

L'incidente 3.3. ipotizzato da CTIP prende in considerazione il possibile scarico di CVM liquido attraverso la valvola di sicurezza dell'autoclave a causa sia del funzionamento contemporaneo delle due pompe di trasferimento di CVM, la prima dal carro ferroviario alla sfera di stoccaggio giornaliero e la seconda dalla sfera di stoccaggio giornaliero all'autoclave, che della chiusura della valvola di blocco posta sul fondo della sfera. In questa situazione le due pompe verrebbero a funzionare in serie e la somma delle due prevalenze è tale da superare la pressione di scatto della valvola di sicurezza posta in testa all'autoclave.

In ogni caso per poter arrivare al rilascio di CVM attraverso la valvola di sicurezza tutta una serie di protezioni ed interventi debbono fallire o non funzionare.

La frequenza calcolata tenendo conto dei tempi di esercizio del sistema e dei tempi di manutenzione è $1,54 \times 10^{-22}$ accadimenti/anno. Tale frequenza è così bassa da essere priva di significato.

7.4. Affidabilità del sistema di incenerimento di correnti gassose contenenti VMC

L'impianto produzione PVC è fornito di una unità di incenerimento per le correnti gassose contenenti CVM, evitando così lo scarico continuo all'atmosfera di CVM anche se in quantità minime.

Posto che la produzione di PVC deve essere fermata in caso di panne dell'unità di incenerimento, risulta fondamentale uno studio di affidabilità dell'unità stessa, per valutare, a fronte della progettazione proposta, il tempo di fermata straordinaria e quindi di mancata produzione dovuta a mancato funzionamento degli elementi del sistema.

Per il motivo indicato viene qui di seguito analizzata l'unità di incenerimento dei gas residui allo scopo di valutarne la disponibilità, intesa come percentuale del tempo totale di funzionamento previsto in cui l'unità conserva la capacità di funzionare nel modo desiderato.

L'analisi viene eseguita sulla base di uno schema preliminare di processo (vedi fig.1) e di una serie di specifiche di offerta (n.201/201 bis/202/203/204/207) della società VICARB datate 20 maggio 1986.

La disponibilità dell'unità di combustione dei gas residui, riportata anche in Tab.I, risulta pari a :

$$A_s = 0.971636$$

il che comporta, per 8400 h attese di funzionamento nel modo desiderato, una indisponibilità del sistema pari a 238 ore circa.

7.5. Osservazione sulla stima delle frequenze di incidente

E' opportuno chiarire che gli scriventi considerano le stime delle frequenze calcolate da CTIP significative soprattutto nei loro valori relativi. Sembra cioè importante segnalare che l'incidente più frequente, rispetto agli altri considerati, è collegato alla movimentazione del CVM dai carri ferroviari.

Il valore assoluto delle frequenze, pur essendo stato calcolato correttamente secondo le modalità attualmente in uso, può essere alterato da alcune indeterminazioni introdotte nella stima della probabilità di errore degli operatori e della affidabilità dei componenti costituenti l'impianto.

Si deve tuttavia segnalare che la disponibilità del forno di incenerimento delle correnti gassose contenenti CVM non è all'interno dei migliori valori. Dal punto di vista della sicurezza, tale inconveniente può comunque essere separato prescrivendo la fermata dell'impianto di polimerizzazione in caso di indisponibilità del forno stesso.

Si osserva infine che i più importanti incidenti che causano fuoriuscita di quantità notevoli di CVM sono stati analizzati.

7.6. Valutazione delle conseguenze

Le conseguenze derivanti dagli incidenti analizzati nel paragrafo precedente sono stati valutati assieme a CTIP; il risultato di tale lavoro ha messo in evidenza la necessità di approfondire i calcoli per i due incidenti che sono apparsi più gravi per i danni che possono generare; ciò a prescindere dalla stima delle frequenze.

Gli incidenti considerati sono:

- il rilascio di 50 t. di CVM liquido in seguito a rottura del serbatoio di un carro ferroviario;
- il rilascio di 15 kg/sec di CVM liquido per la rottura di una tubazione di trasferimento del diametro di 3" (tre pollici).

Nel primo caso è stata ipotizzata la formazione di una nube con sua esplosione in caso di ignizione ritardata (cioè lontana dal punto di rilascio, ma all'interno del campo di infiammabilità della miscela CVM) oppure con accensione immediata e formazione di una palla di fuoco.

Nell'ipotesi della esplosione della nube non confinata formatasi per rottura del serbatoio di carro cisterna si forma un'onda di pressione che provoca danni molto gravi (sovrapressione di 0,3 bar) fino a 275 m. dalla zona di scarico dei carri.

Nell'ipotesi di incendio immediato della nube con formazione di una palla di fuoco di CVM formatasi dopo il rilascio, i danni molto gravi per irraggiamento (30 kw/mq) si hanno fino ad una distanza di circa 70 m. dalla pozza, mentre danni minori (4 kw/mq) si possono avere fino a 150 m.

Se l'incendio si sviluppa in pozza, i danni prevedibili sono molto inferiori a quelli valutati per la palla di fuoco.

Il secondo incidente considerato, rilascio per rottura di una tubazione da 3", genera anch'esso una nube di vapori di CVM e aria che può esplodere in seguito ad accensione ritardata o che può dar luogo ad una palla infuocata e ad un incendio in pozza, al pari di quanto visto per la rottura del serbatoio del carro cisterna.

La quantità di vapore di CVM contenuto nella nube è inferiore rispetto all'altro incidente; sono perciò minori le conseguenze.

L'esplosione della nube provoca danni molto gravi per sovrappressione (0,3 bar) fino a distanze di 70 m. dalla zona scarico carri.

La formazione di palla di fuoco e l'incendio di pozza provocano danni gravi a distanze inferiori a 70 m.

8. VALUTAZIONE DELLE PERDITE DI CVM COME TALE O SOTTO FORMA DI POLVERE DI PVC

La valutazione in oggetto è stata effettuata sulla base di una produzione annua di PVC di 40.000 t, corrispondente a 1000 cariche anno, ossia una media di 3 cariche giorno e quindi 1 carica per turno.

L'alimentazione globale di CVM prevista è di 40.250 t./anno.

Il funzionamento dichiarato dell'impianto è di 350 giorni/anno pari a $350 \times 24 = 8400$ ore lavorative/anno.

I punti di emissione evidenziati e dichiarati in tipologia e quantità riguardano le seguenti fasi del ciclo produttivo:

- 1) trattamento dei gas di coda;
- 2) essiccamento del PVC;
- 3) insilaggio ed imballaggio;
- 4) scarico a mare delle acque reflue di impianto.

8.1. Trattamento dei gas di coda

L'emissione corrispondente al trattamento dei gas di coda provenienti dalla fase di recupero del CVM non polimerizzato, avviene in aria all'uscita del camino dell'inceneritore.

Le quantità dichiarate sono di 3-4 mg/Nmc per una portata di 250 Nmc/ora, da questi dati si valuta una emissione globale di CVM max per anno di:

$$4 \text{ mg/Nmc} \times 250 \text{ Nmc/ora} \times 8400 \text{ ore/anno} = 8,4 \text{ kg/anno.}$$

E' da far rilevare inoltre che tra gli altri componenti gassosi, vengono anche emessi 50 mg/Nmc di HCl + Cl₂ pari globalmente:

$$50 \text{ mg/Nmc} \times 250 \text{ Nmc/ora} \times 8400 \text{ ore/anno} = 105 \text{ kg/anno.}$$

8.2. Essiccamento del PVC

Questa fase prevede due punti di emissione corrispondenti rispettivamente :

- a) messa in aria da parte dei ventilatori dell'aria uscente dagli essiccatori;
- b) messa in aria dei due trasportatori pneumatici del prodotto essiccato verso i silos di attesa.

Il primo di detti punti prevede la emissione in aria di CVM come tale o sottoforma di PVC in polvere.

Il secondo invece prevede praticamente la sola emissione di CVM sottoforma di PVC in polvere se si trascura la piccola quantità di CVM contenuto nel polimero come monomero (1 ppm).

- a) Complessivamente a questo punto per il quale si prevede una portata di 65.000 Nmc/ora, abbiamo:

$$\text{CVM: } 10 \text{ mg/Nmc} \times 65.000 \text{ Nmc/ora} \times 8400 \text{ ore/anno} = 6.5 \times 84 \times 10^6 \text{ mg/anno} = 5,46 \text{ t/anno}$$

CVM come PVC polvere:

$$10 \text{ mg/Nmc} \times 65.000 \text{ Nmc/ora} \times 8400 \text{ ore/anno} = 5,46 \text{ t/anno}$$

- b) Complessivamente a questo punto per il quale è prevista una portata dei trasportatori pneumatici di 15.000 Nmc/ora abbiamo emissione di:

CVM con PVC in polvere:

$$10 \text{ mg/Nmc} \times 15.000 \text{ Nmc/ora} \times 8.400 \text{ ore/anno} = 1,26 \text{ t/anno.}$$

8.3. Insilaggio ed imballaggio

Questo punto prevede la messa in aria di CVM come PVC polvere ad una portata di 16.000 Nmc/ora durante il trasferimento del PVC dai silos di attesa ai silos di stoccaggio e quindi all'imballaggio con una immissione in anno di 10 mg/Nmc:

$$10 \text{ mg/Nmc} \times 16.000 \text{ Nmc/ora} \times 8.400 \text{ ore/anno} = 1,34 \text{ t/anno.}$$

8.4. Scarico acque reflue

Questo punto prevede la messa in ambiente di CVM nelle acque reflue contenenti 1 ppm per una portata di 60.000 mc/ora di acqua di impianto:

$$1 \text{ mg/kg} \times 60 \times 10^3 \text{ kg/ora} \times 8400 \text{ ore/anno} = 0,504 \text{ t/anno.}$$

Dai risultati riportati ai punti 1-4 possiamo dedurre una emissione globale di CVM sia come tale che come PVC (polvere) di :

CVM: 1) Camino inceneritore	=	8,4 kg/anno
2) Essiccamento	=	5460 kg/anno
3) Acque reflue	=	504 kg/anno

5973 kg/anno

CVM/PVC : 1) Emissione in aria (essiccamento)	=	5460 kg/anno
2) Trasporto sili di attesa	=	1260 kg/anno
3) Insilaggio ed imballaggio	=	1340 kg/anno

8060 kg/anno

8.5. Quantità di CVM bruciata all'inceneritore

Il trattamento dei gas di coda all'inceneritore prevede un'alimentazione di una miscela di 60 kg di gas/ora contenenti 48 kg N₂, 6 kg O₂ e 6 kg di VCM.

La quantità complessiva di CVM incenerita risulta pertanto:

6 kg/ora x 8400 ore/anno - CVM emissioni anno

50.400 kg/anno - 8,4 kg/anno ≈ 50,4 t/anno

8.6. Bilancio globale CVM

Entrata 40.250 t/anno

Uscita:	Emissioni CVM	:	5,973 t/anno
	Emissioni PVC	:	8,060 t/anno
	CVM inceneritore:	:	50,400 t/anno
	PVC prodotto	:	40000

	Totale:		40064,433

TOTALE ≈ 40065 t/anno (disavanzo CVM/PVC : 185 t/anno)

PARTE II

STUDIO DELLA REAZIONE

DI POLIMERIZZAZIONE DEL CVM

Emo CHIellini

Severino ZANELLI

1. INTRODUZIONE

Il progetto del nuovo impianto di polimerizzazione di Cloruro di vinile (CVM), presentato da Solvay Co.ie all'Amministrazione Comunale di Rosignano Marittimo, prevale l'impiego di reattori di 120 mc circa di volume.

Uno studio effettuato nel 1983 (1) metteva in risalto come il funzionamento dei reattori di polimerizzazione di CVM diventava sempre più critico, dal punto di vista della sicurezza, con il crescere della sua capacità. Lo studio fu effettuato prendendo in considerazione la tecnologia di polimerizzazione impiegata alla fine degli anni '70 dalle imprese operanti nel settore in Italia. Secondo quel lavoro un reattore da 100 mc circa di capacità, per essere mantenuto in condizioni di funzionamento sicuro, richiederebbe una grande cura nella progettazione della strumentazione e un rispetto rigoroso delle procedure di esercizio.

Tali premesse hanno suggerito alla Commissione Tecnica, istituita dal Comune di Rosignano Marittimo per l'esame del progetto Solvay, di approfondire l'esame del sistema di polimerizzazione alla luce dello studio citato e della tecnologia che Solvay prevede di impiegare.

In particolare è stato valutato come l'impiego di nuovi tipi di iniziatore e le nuove modalità previste per la sua aggiunta influenzano le modalità di regolazione e il funzionamento in condizioni di sicurezza di un reattore di polimerizzazione della capacità di oltre 100 mc.

Omissis