

Impianto abbattimento H₂S fase attacco

Sito di Scarlino

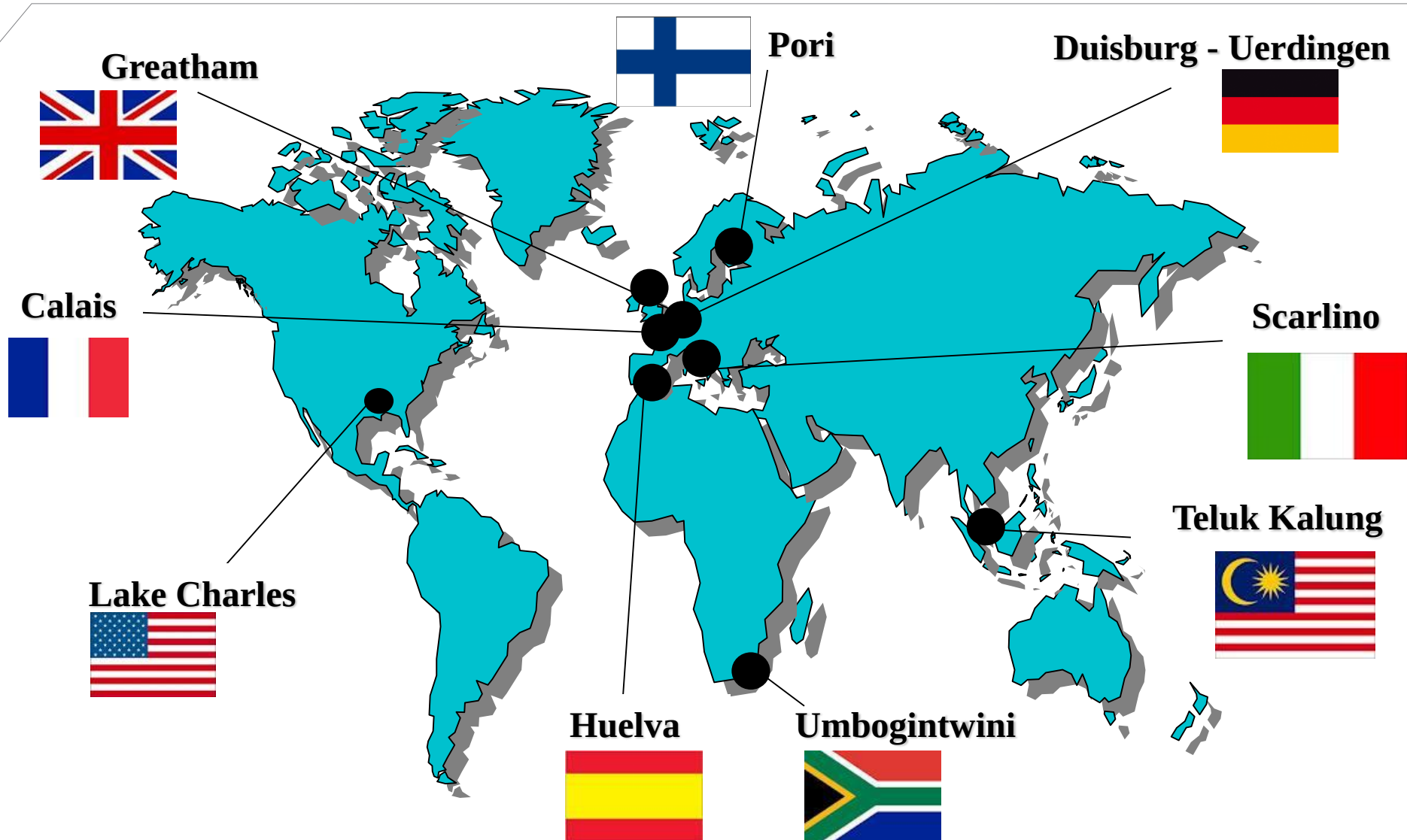
Seminario Ambiente ed Emissioni

27/07/2018

Venator nel mondo

8 Siti 10 Paesi 3500 Dipendenti solo per il TiO_2

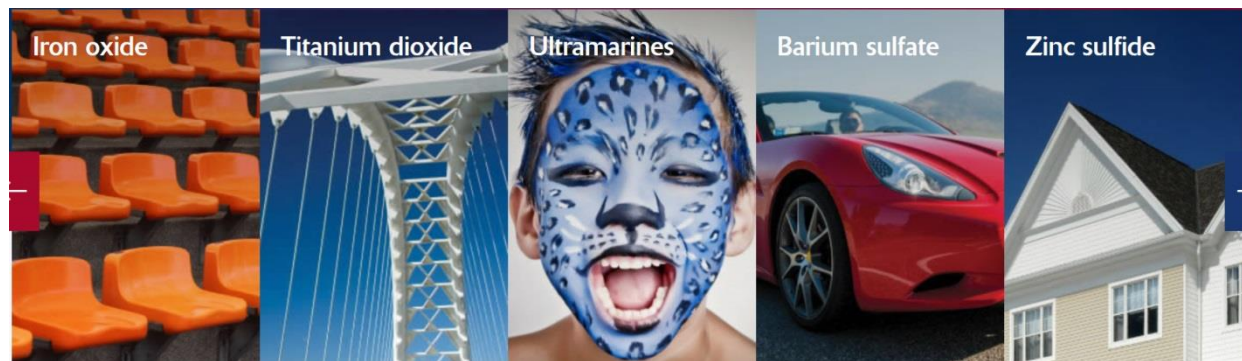
VENATOR



Pigmenti Colorati

TiO₂ ed altri business

VENATOR

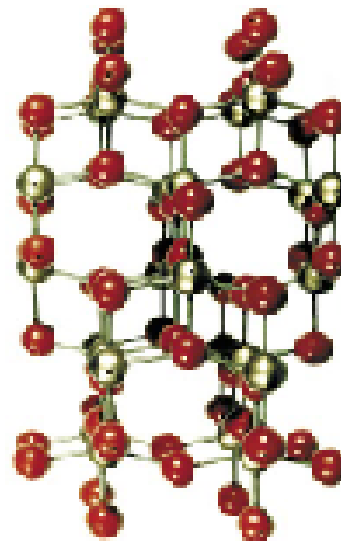
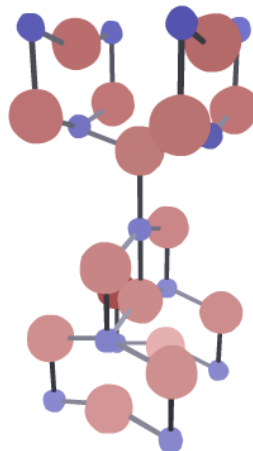


Il Biossido di Titanio

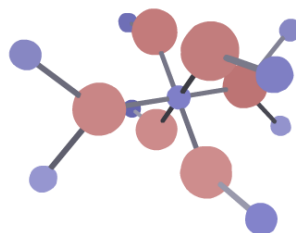
Chimicamente e in natura

VENATOR

Anatasio



Rutilo



Brookite

La materia prima

Ilmenite e Scoria

VENATOR



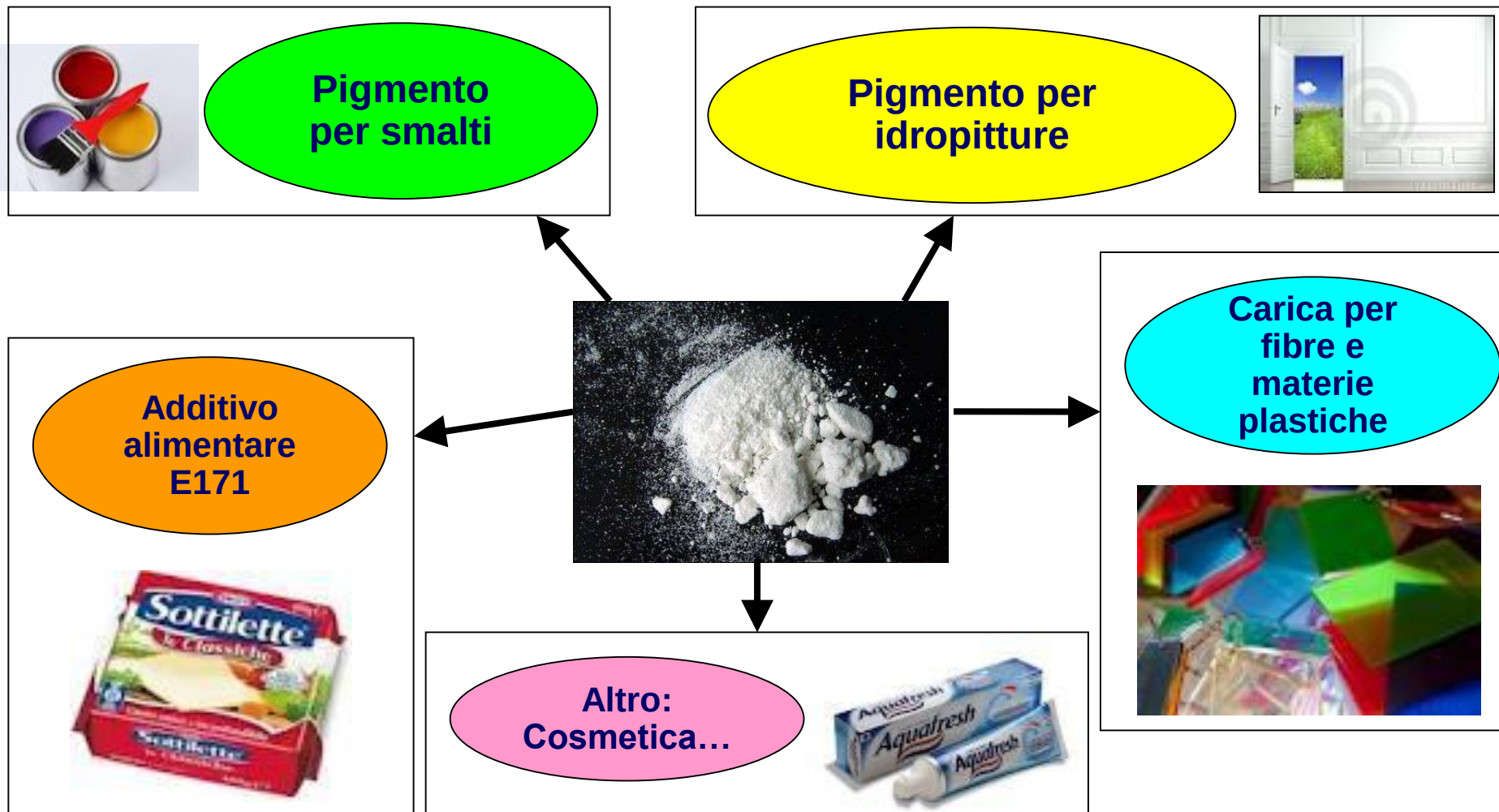
Scorie (80% TiO_2 – 10% FeO)
Ilmenite (50% TiO_2 – 50% FeO)



Applicazioni

Pigmento o additivo con alto potere coprente

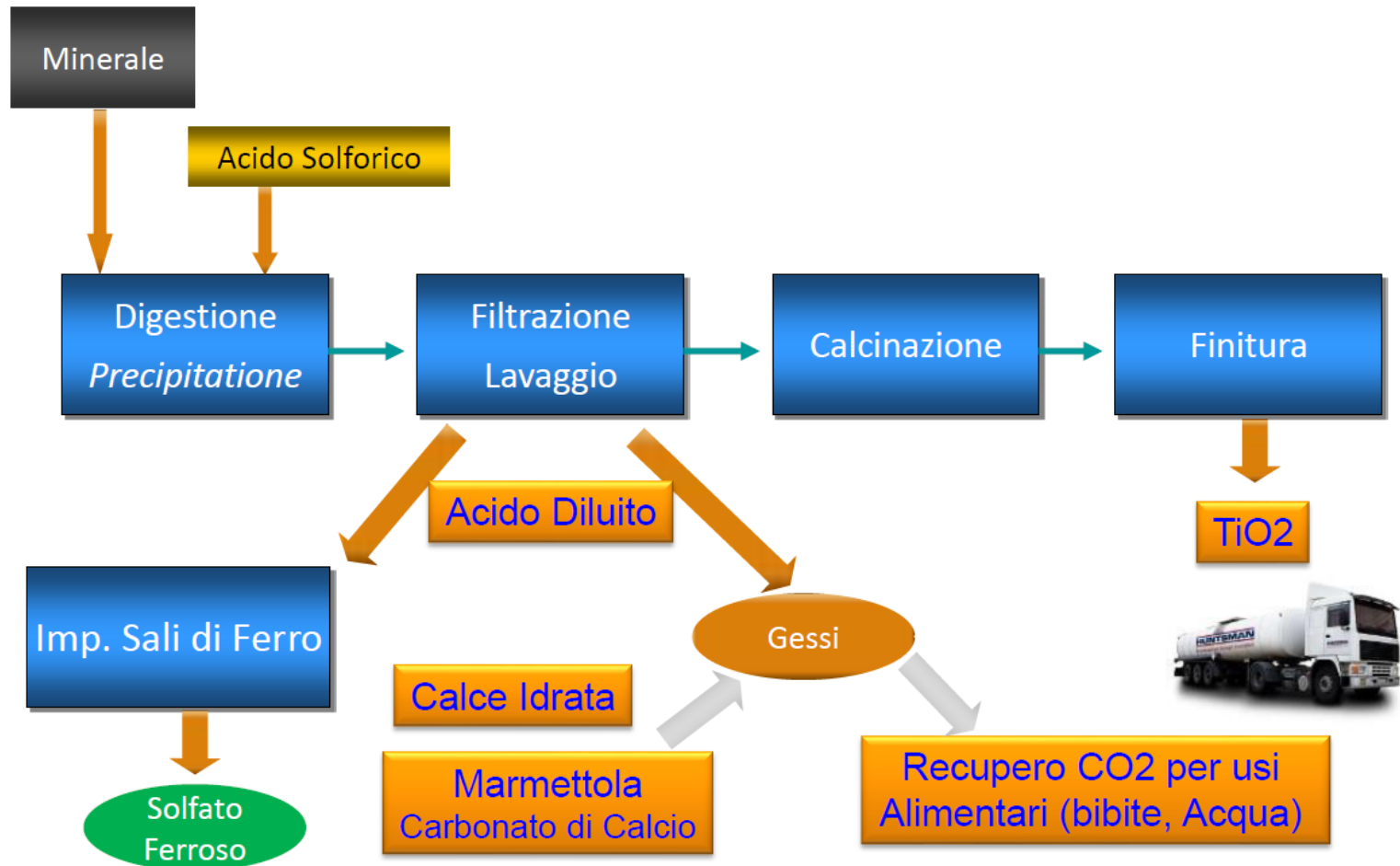
VENATOR



Il processo Produttivo

Processo a Solfato

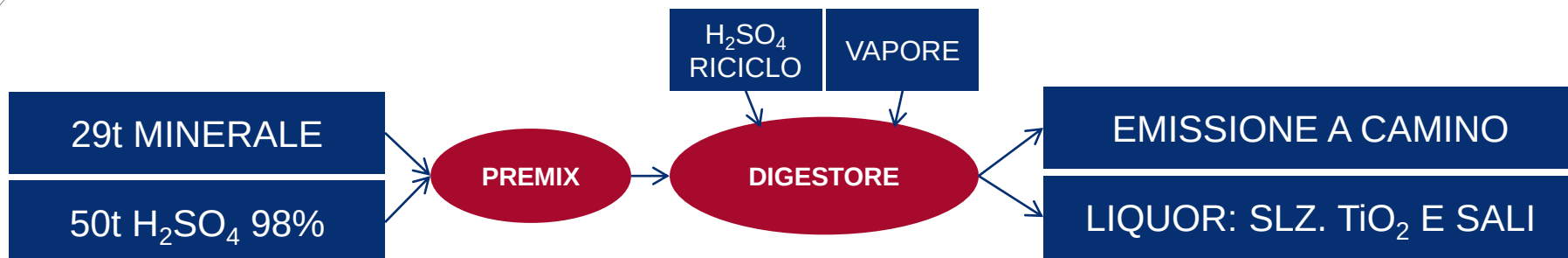
VENATOR



La reazione di attacco

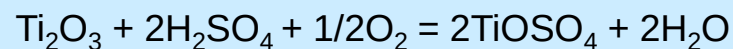
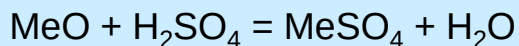
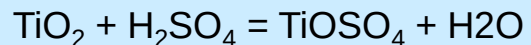
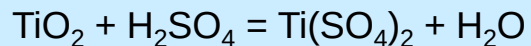
Come avviene e cosa genera con SCORIE

VENATOR



- La reazione consiste in una premiscelazione dei due reagenti principali ed in una fase di innesco con Vapore ed acido di recupero, la reazione si innesca con il calore generato da queste due aggiunte fino alla temperatura di 120°C dopodichè procede da sola fino ad una temperatura massima di circa 200°C per poi stabilizzarsi e completarsi dopo un ciclo di 12-16h

- Di seguito alcune reazioni in gioco durante la fase di attacco con SCORIE



Valori di riferimento

In mancanza di una normativa che indichi limiti di concentrazione in aria ambiente, si fa riferimento alle raccomandazioni dell' Organizzazione Mondiale della Sanità che prevedono i seguenti valori di riferimento:

150 µg/m³ media su 24 ore

100 µg/m³ media su un periodo di 14 giorni

20 µg/m³ media su un periodo di 90 giorni

Soglia Olfattiva

0.7µg/mc a 14 µg/mc , in corrispondenza di 7 µg/mc la quasi totalità dei soggetti esposti distingue l'odore caratteristico

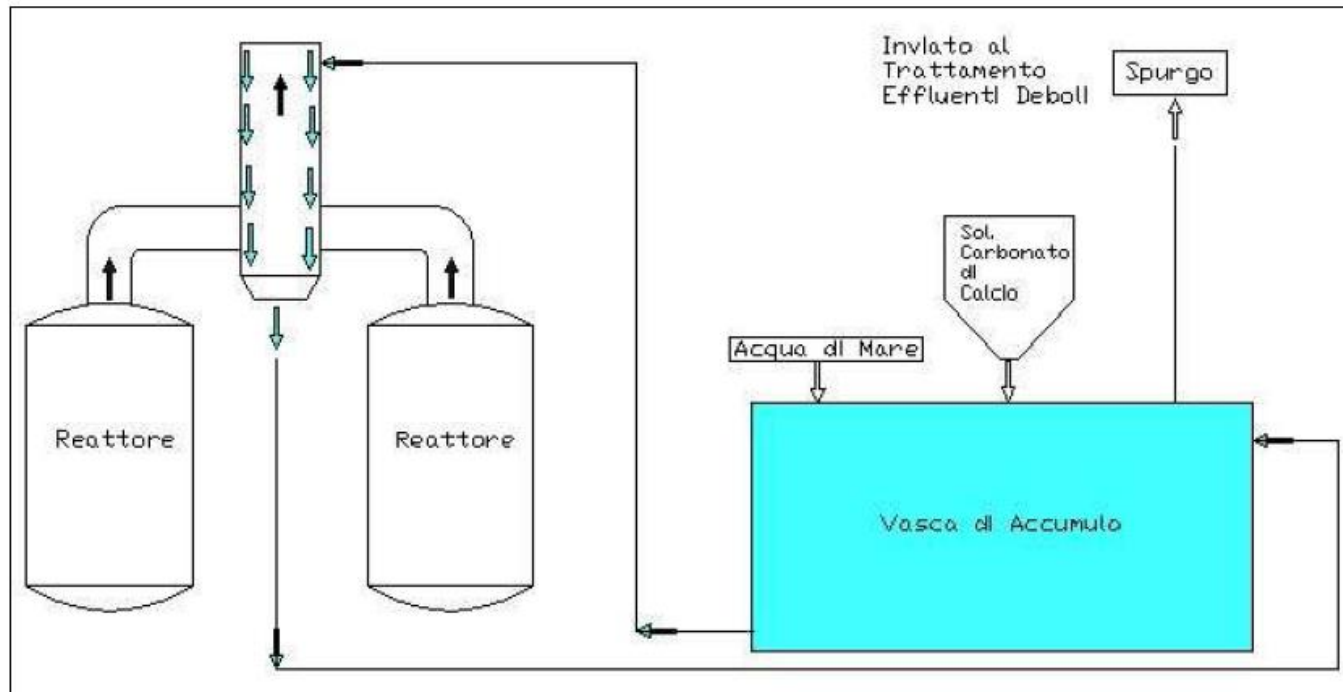
- ▶ **Nell'ottica del monitoraggio della qualità dell'aria ed in collaborazione con gli altri siti dell'area industriale sono state implementate delle centraline di monitoraggio per i vari inquinanti atmosferici tra cui l' H_2S , sotto la supervisione di ARPAT e seguendo le indicazioni dei modelli diffusionali sono quindi state osservate:**
 - ▶ 7 stazioni di monitoraggio mobili per H_2S
 - ▶ 2 stazioni di monitoraggio fisse (c/o Follonica e Scarlino Scalo)
- ▶ **I risultati delle misurazioni non hanno mostrato nessuna criticità nella qualità dell'aria, essendo significativamente inferiori alle soglie di riferimento**

- **D.Lgs 152/2006 «testo unico Ambientale» : 5 mg/m³**
- **BAT tab 3.43 BREF Large Volume Inorganics Chemicals – Solids and Other Industry (2006) : 0,01 Kg/ton**

L'Autorizzazione Integrata Ambientale, per l'impianto di Scarlino ha adottato il limite massivo imposto dalle BREF Comunitarie

Primo stadio abbattimento gas – sezione attacco del minerale

VENATOR

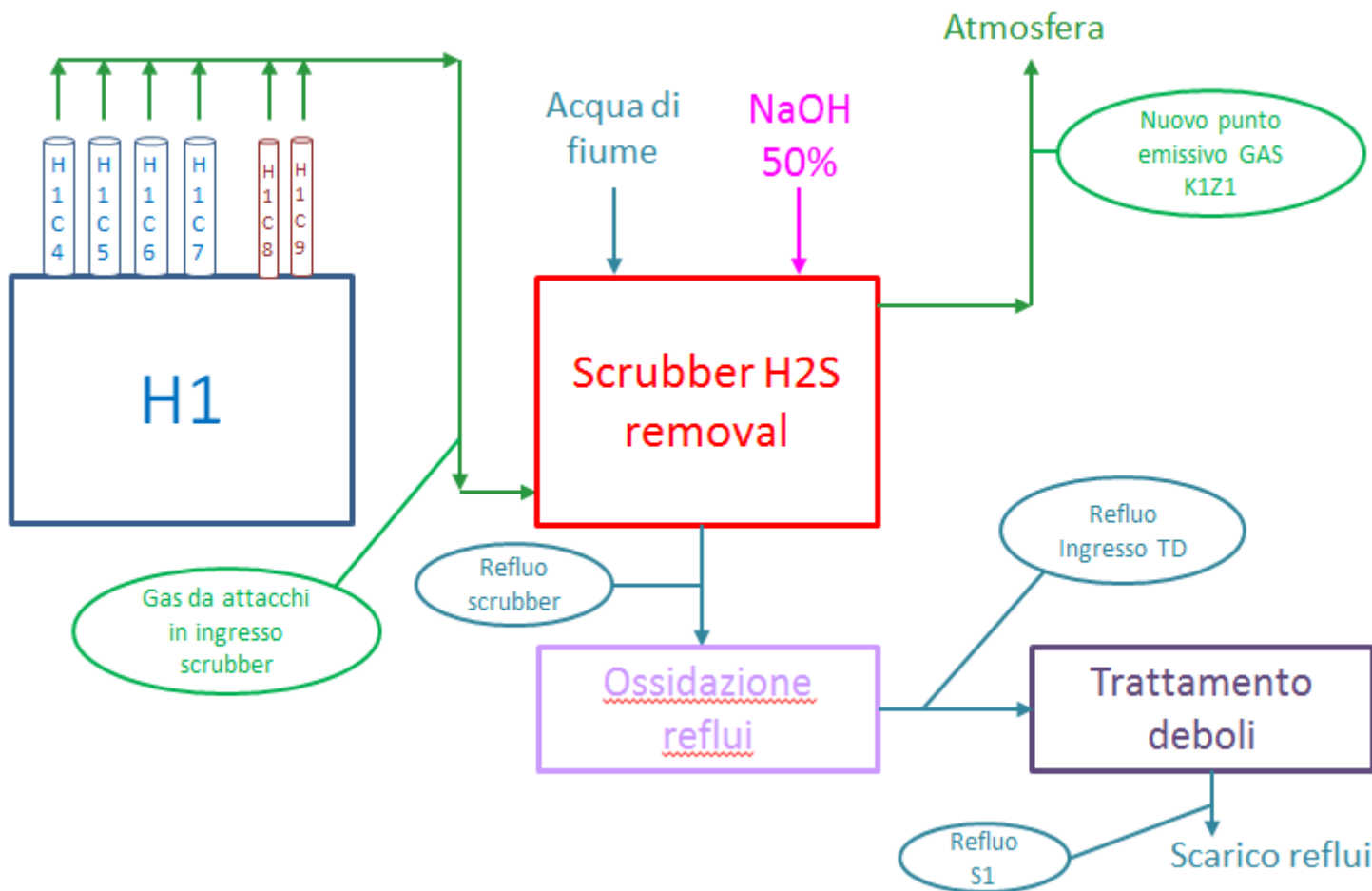


Con questo sistema di trattamento, realizzato nel 1995, ideato per il contenimento di SO_x, non era garantito il rispetto delle performance indicate dalle BREF Comunitarie, nei momenti di massimo picco emissivo

Nuovo impianto Scrubber H2S

Schema a blocchi generale

VENATOR

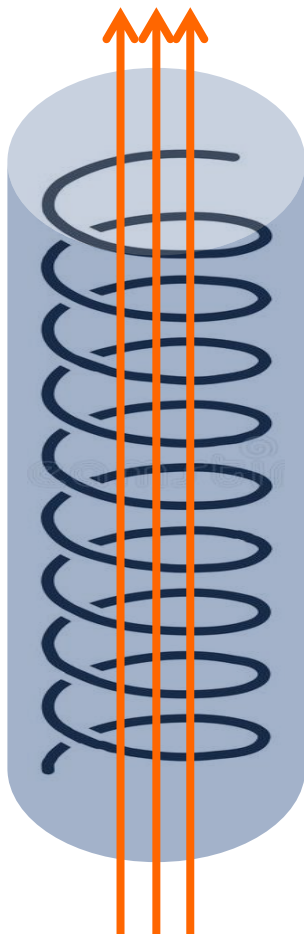


Secondo Stadio abbattimento gas – Sezione Attacco Minerale

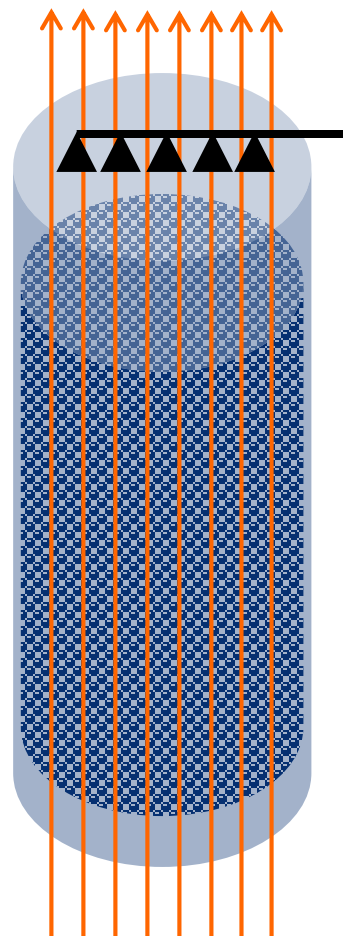
VENATOR

Aumento dell'efficienza di abbattimento

Primo stadio
Acqua e CaCO_3



Secondo stadio
Acqua e Soda



Maggiore tempo di permanenza, Maggiore superficie di contatto >>> **Maggiore efficienza di abbattimento**

- ▶ I tempi di realizzazione dall'inizio della progettazione alla fine della costruzione della fase scrubber gas sono stati pari a circa **20 mesi**
- ▶ La progettazione e la realizzazione è stata effettuata dalle Società di Ingegneria Jacobs, Clomar e Degremont su incarico e coordinamento del **Team di Progettazione Venator** di Scarlino
- ▶ OPUS ha curato la sezione di monitoraggio in atmosfera con la fornitura e messa in opera delle strumentazioni di **misura H₂S e SO₂**
- ▶ **L'impianto di Scrubber e' stato realizzato in** Vetroresina (piping) e in Polipropilene (colonne di abbattimento)
- ▶ Il **commissioning** è durato 15 giorni ed è stato seguito dal Team di Ingegneria coadiuvato dal Laboratorio Ambientale e dalla funzione EHS di Scarlino
- ▶ Il **1° gennaio 2017** è entrato ufficialmente in marcia il nuovo impianto
- ▶ L'investimento è risultato pari a circa **6,5M€**. I costi operativi ammontano ad oltre 1M€/anno.
- ▶ L'impianto è di tipo modulare e realizzato con il principio di ridondanza, permettendo la marcia con una linea, durante le manutenzioni dell'altra.

Secondo Stadio abbattimento gas – Sezione Attacco Minerale

Collettore uscita camini Digestori

VENATOR



Secondo Stadio abbattimento gas – Sezione Attacco Minerale

Collettore e vista impianto

VENATOR



Secondo Stadio abbattimento gas – Sezione Attacco Minerale

VENATOR

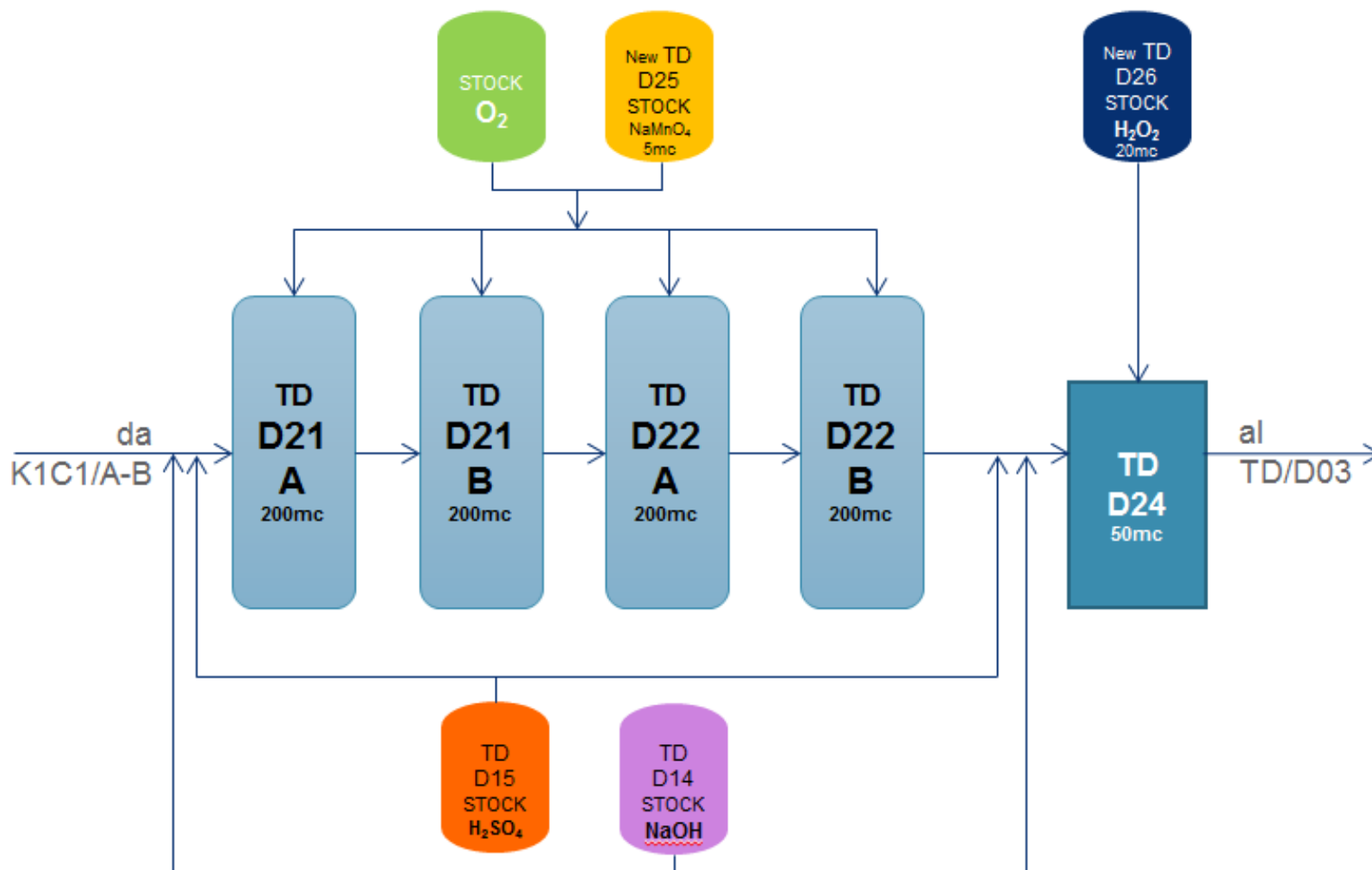
Scrubber, Nuovo punto emissivo, serbatoio Soda Caustica



Secondo Stadio abbattimento gas – Sezione Attacco Minerale

VENATOR

Schema ossidazione reflui da scrubber



Secondo Stadio abbattimento gas – Sezione Attacco Minerale

Ossidazione reflui da scrubber

VENATOR



Limiti Emissivi – Performance ottenute

H₂S ed SO₂

VENATOR

- D.Lgs 152/2006 «testo unico Ambientale» : **5 mg/m³**
- BAT tab 3.43 BREF Large Volume Inorganics Chemicals – Solids and Other Industry (2006) : **0,01 Kg/ton**

• H₂S

- ✓ Efficienza di abbattimento pari al 99,9%
- ✓ Valori emessi pari al 20% del limite emissivo
- ✓ Concentrazione di picco pari a circa 1,5 mg/Nm³

• SOX

- ✓ Efficienza di abbattimento pari al 99,9%
- ✓ Abbattuta completamente l'emissione di SOx della fase attacco

► Misuratore H₂S

- SERVOMEX
- Principio di misura: CELLA LASER
- Calibrazione mensile con bombola certificata



► Misuratore SO₂

- Siemens ULTRAMAT 6
- Principio di misura: CELLA FLUORESCENZA PULSATA
- Calibrazione mensile con bombola certificata



La scelta e l'implementazione del sistema di monitoraggio in continuo è stata una fase importante del progetto , in quanto unica nel settore

► Misura Portata

- UNI EN ISO 16911:2013
 - Calcolo della portata tramite misura del delta P con tubo di Pitot o simili, della temperatura, della pressione e dell'Umidità dell'emissione gassosa

► Determinazione H₂S (1h)

- UNICHIM 634:1984
 - Gorgogliamento di un volume di gas noto, aspirato tramite apposita pompa dotata di contalitri, attraverso soluzioni di Acetato di Zinco 0,1N e successiva determinazione del Solfuro di Zinco precipitato tramite dissoluzione ed analisi Spettrofotometrica

► Determinazione SO_x (1h)

- UNI EN ISO 14791:2017
 - Gorgogliamento di un volume di gas noto, aspirato tramite apposita pompa dotata di contalitri, attraverso soluzioni di H₂O₂ 0,1% e successiva determinazione dei Solfati tramite Cromatografia Ionica

► Determinazione SO₂ e H₂S (24h)

- UNI CEN TS 17021:2017
 - Misura diretta del tenore di SO₂ nel gas tramite apposita strumentazione dotata di sensore a celle elettrochimiche calibrato con miscela di gas standard certificata.

- ✓ **Ottenuto conformità rispetto alle BREF con abbattimento degli inquinanti del 99,9%**
- ✓ **Dismessi 6 punti emissivi**
- ✓ **Un unico punto emissivo monitorato in CONTINUO per gli inquinanti H_2S e SO_2 :**
- ✓ **Implementato sistema trattamento acque per solfuri e solfiti**
- ✓ **Adeguamento dell'AIA per la matrice gas e liquidi con prescrizioni aggiuntive di:**
 - ✓ Monitoraggi puntuali semestrali per H_2S e SO_x sul camino
 - ✓ Monitoraggi in continuo per H_2S e SO_2 sul camino
 - ✓ Monitoraggi puntuali trimestrali di Solfuri e Solfiti sulle acque di scarico
- ✓ **Primo impianto di abbattimento in Europa di questo tipo**
- ✓ **Primo sistema di monitoraggio di questo tipo**

► Grazie

francesco_donati@venatorcorp.com