

Allegato B. 18

Relazione Tecnica dei Processi Produttivi

B. 18 - 1 **INTRODUZIONE**

La Società Marchi Industriale S.p.A. ha sede a Firenze in Via Trento 16, mentre l'attività è concentrata nello Stabilimento di Marano Veneziano (VE), frazione del comune di Mira, in Via Miranese 72.

Lo Stabilimento produce i seguenti prodotti chimici:

- Acido Solforico, Oleum e Acido Alchil Benzen Solfonico;
- Acido Cloridrico e Solfato di Potassio;
- Policloruro di alluminio al 10%;
- Policloruro di alluminio al 18%;
- Sali Sodici Inorganici Granulati¹.

E' inoltre presente un impianto per la produzione di energia elettrica.

B. 18 - 1.1 **EVOLUZIONE NEL TEMPO DEL COMPLESSO PRODUTTIVO**

Nel 1873, a Pescia, il Cavalier Ferruccio Marchi apre una piccola industria, dove vengono trattate le ossa animali per la produzione di colla per falegnameria e di fertilizzanti. Negli anni immediatamente successivi, l'attività subisce un forte sviluppo con la produzione di perfosfato minerale, ottenuto attraverso il trattamento delle fosforiti americane con acido solforico.

I figli di Ferruccio, Carlo e Giulio Marchi, si affiancano al padre nella conduzione dell'azienda, che ormai sta assumendo una connotazione più moderna e adatta alle specifiche richieste del mercato dei fertilizzanti. In quest'ottica, viene attivato, nel 1900, lo stabilimento di Marano Veneziano per la produzione di fertilizzanti chimici e, successivamente, di anticrittogamici.

Attualmente l'attività chimica della Marchi è concentrata nello stabilimento di Marano Veneziano, dove sono stati realizzati due impianti per la produzione di solfato di potassio e acido cloridrico, un impianto per la produzione di acido solforico oleum ed acido alchil benzen solfonico, ottenuti mediante processo catalitico a contatto e un impianto per la produzione di acido solforico di elevata purezza: il "reagent grade" o "puro per analisi".

A questi impianti si affiancano quattro linee produttive di FLOMAR©, un flocculante per il trattamento e la chiarificazione delle acque, una linea per la produzione di intermedi granulari e una linea automatica per il confezionamento di elettrolita per accumulatori.

(1) L'impianto non è attualmente in funzione

B. 18 - 2 DESCRIZIONE DEL PROCESSO PRODUTTIVO

Si riporta di seguito la descrizione dettagliata dei processi produttivi dello Stabilimento, con particolare riferimento alle interferenze delle varie attività produttive con l'ambiente.

B. 18 - 2.1 PRODUZIONE DI ACIDO SOLFORICO, OLEUM E ACIDO ALCHIL BENZEN SOLFONICO

B. 18 - 2.1.1 Produzione di Acido Solforico e Oleum

La produzione di acido solforico e oleum viene effettuata mediante un processo a doppio assorbimento o doppia catalisi. Tale sistema consiste nell'eseguire un primo assorbimento dell'anidride solforica, ottenuta per ossidazione catalitica della anidride solforosa, in acido solforico, a cui segue un'ulteriore fase di ossidazione catalitica in modo da convertire le ultime tracce di SO₂ presenti nel flusso gassoso in anidride solforica. Quest'ultima verrà successivamente assorbita in acido solforico in una seconda torre di assorbimento.

Si riporta di seguito la descrizione dettagliata delle singole fasi del processo e le principali interferenze dell'attività produttiva con l'ambiente.

La materia prima (zolfo liquido) arriva in stabilimento allo stato liquido, viene scaricata nella fossa di fusione, filtrata per eliminare grumi ed impurità che potrebbero nuocere al catalizzatore e quindi inviata direttamente a due serbatoi di stoccaggio, della capacità di 180 m³ ciascuno.

Da qui, lo zolfo fuso viene inviato in forno e bruciato con aria precedentemente essiccata, producendo un gas contenente circa 10% vol. di anidride solforosa.

Prima della conversione catalitica ad SO₃, i gas contenenti SO₂ sono raffreddati mediante vari passaggi attraverso caldaie a recupero, con conseguente generazione di vapore che viene poi inviato ad una turbina a vapore per la produzione di energia elettrica.

A valle del raffreddamento, i gas sono inviati al convertitore catalitico dove l'anidride solforosa viene ossidata ad anidride solforica.

Il convertitore catalitico è costituito da 4 strati di catalizzatore, ossido di Vanadio (V₂O₅) con raffreddamento intermedio.

Infine, il gas ricco di anidride solforica è inviato in controcorrente attraverso torri con circolazione di acido solforico diluito dove avviene l'assorbimento dell'anidride solforica e la formazione di acido solforico concentrato.

Dopo un doppio processo di assorbimento e raffreddamento, l'acido viene quindi inviato allo stoccaggio ed i gas esausti vengono inviati al camino.

In una colonna a parte, in adatte condizioni operative, dalle medesime correnti di processo di cui sopra, si può ottenere oleum o acido solforico fumante. I gas risultanti, che contengono ancora anidride solforica, vengono reimmessi nella corrente gassosa principale nel ciclo di produzione dell'acido solforico.

Lo stoccaggio di acido solforico ed oleum avviene in serbatoi di acciaio al carbonio per le concentrazioni maggiori ed in serbatoi in vetroresina per le concentrazioni minori.

Come già accennato, per il suo funzionamento, l'impianto richiede il raffreddamento sia delle apparecchiature che dell'acido solforico prodotto. Alcune apparecchiature, sono raffreddate in ciclo aperto con acqua di fiume mentre le utenze più impegnative utilizzano sistemi di raffreddamento a ciclo chiuso, mediante torri di raffreddamento, con spurgo delle acque di circolo.

Le principali apparecchiature raffreddate sono le seguenti:

- Pompe di alimento e circolazione caldaia: raffreddamento a ciclo aperto;
- Scambiatori olio turbosoffiante: raffreddamento a ciclo chiuso con riutilizzo dello scarico per alimentare l'impianto di produzione dell'acqua demineralizzata;
- Scambiatori di calore acqua-acido per il raffreddamento dell'acido solforico di processo: raffreddamento a ciclo chiuso con spurgo.

Condizioni Operative

L'impianto è progettato per un funzionamento in continuo e viene mantenuto in marcia circa 330 giorni anno. Le rimanenti giornate sono utilizzate per manutenzione.

La sequenza delle operazioni avviene nei seguenti intervalli di temperatura:

- Combustione 1100°C ;
- Ossidazione catalitica 400-600°C ;
- Assorbimento 80-90°C .

La pressione della corrente gassosa copre l'intervallo da 0,4 bar(g) (in testa all'impianto) fino alla pressione atmosferica.

Per ciascuna delle operazioni è presente un sistema articolato di indicatori, registratori, regolatori e allarmi di temperatura, pressione, portata, concentrazione, pH, livelli. E' presente un sistema centralizzato computerizzato di controllo che sovrintende l'acquisizione di circa 900 parametri d'impianto.

B. 18 - 2.1.2 *Imbottigliamento di Acido Solforico Elettrolito*

L'acido solforico elettrolito è un acido diluito che trova impiego soprattutto per il riempimento di batterie e accumulatori degli automezzi, e viene venduto in bottiglie di polietilene ad alta densità (HDPE) che vengono prodotte nel medesimo reparto a partire dal granulo di HDPE.

Le bottiglie dopo essere state riempite vengono imballate in scatole omologate, che a loro volta vengono sistemate su pallet ed avvolte con nastro estensibile.

B. 18 - 2.1.3 *Produzione di Energia Elettrica*

Prima della conversione catalitica ad SO₃, i gas contenenti SO₂ sono raffreddati mediante vari passaggi attraverso caldaie a recupero, con conseguente generazione di vapore che viene poi inviato ad una delle due turbine a vapore presenti in *Stabilimento*, per la produzione di energia elettrica.

Le turbine sono del tipo TOSI 3000 e TOSI 1300, di potenza elettrica nominale pari a 3 MWe e 1,3 MWe rispettivamente.

Sono inoltre presenti in *Stabilimento* due gruppi elettrogeni, denominati G2 e G3, della potenza elettrica nominale di 264 kWe, alimentati a gasolio, utilizzati in condizioni di emergenza.

Il vapore in uscita dalle turbine è inviato ad un condensatore ad acqua. Il raffreddamento del condensatore è ottenuto in circuito chiuso mediante una torre di raffreddamento. Il reintegro dell'acqua di torre è effettuata con acqua osmotizzata prodotta in apposito impianto (descritto in dettaglio in seguito).

La quantità di energia elettrica prodotta dallo *Stabilimento* nel 2006 è stata pari a 15.370 MWh, mentre la quota acquistata dall'esterno è stata pari a 278 MWe.

I consumi energetici associati ai vari impianti ammontano, nel 2006, a circa 11.000 MWh, mentre la quota ceduta alla rete nazionale è stata pari a circa 4.500 MWh.

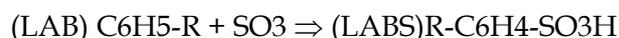
B. 18 - 2.1.4 *Produzione di Acido Alchil Benzen Solfonico*

La sezione di solfonazione, basata sul processo continuo Ballestra "SULPHUREX/F", costituisce una modifica parziale dell'impianto di produzione di acido solforico (IS) in quanto da esso preleva i gas di processo e ad esso restituisce i gas di coda.

La solfonazione dell'alchilbenzene lineare (LAB) avviene in un reattore multitubolare a film utilizzando come agente solfonante l'anidride solforica (SO₃) prelevata dall'impianto IS.

I gas in uscita dall'unità di solfonazione ritornano al forno di combustione dello stesso impianto IS. L'acido alchilbenzensolfonico (LABS), prodotto di reazione, viene stoccato nel parco serbatoi dedicato.

La reazione è la seguente:



Dove R = gruppo alchile C10-C13 lineare.

Le fasi della lavorazione, descritte in dettaglio nel seguito, possono essere distinte in:

- raffreddamento, ricompressione e diluizione gas SO₃;
- solfonazione a film basata su reattore multitubolare;
- trattamento gas esausti;
- stoccaggio materia prima e prodotto finito.

La capacità produttiva dell'impianto è pari a 52.100 t/anno.

L'impianto di solfonazione è collocato nelle vicinanze dell'unità di produzione di acido solforico su di una struttura avente area in pianta di circa 100 m². Lo stoccaggio delle materie prime e dei prodotti finiti è collocato nella zona sud dello stabilimento occupando un'area di circa 1400 m².

L'area dell'unità di solfonazione è munita di un cordolo adeguato a contenere nell'area stessa le acque piovane e gli eventuali spanti.

Il bacino di contenimento dell'unità drena in un pozzetto di raccolta. Da qui il liquido, dopo essere stato analizzato, mediante una pompa ad immersione viene trasferito in appositi contenitori i quali vengono scaricati nella vasca di sequestro adiacente al parco serbatoi.

Raffreddamento, Ricompressione e Diluizione Gas SO₃

I gas ricchi di SO₃ vengono prelevati dall'impianto IS a monte della colonna C2 di assorbimento per la produzione di acido solforico.

I gas che si trovano a circa 200°C e contengono circa il 9 % vol di SO₃ vengono raffreddati nello scambiatore 50E1, quindi fatti passare attraverso il filtro 50F1 per l'eliminazione delle condense di oleum che inevitabilmente si formano; tali condense ritornano all'impianto IS in uno dei serbatoi di reparto.

I gas vengono successivamente ricompresi mediante il ventilatore 50K1 ed ulteriormente raffreddati nello scambiatore 50E2, quindi diluiti mediante l'aggiunta di aria secca di processo, prelevata dall'impianto di produzione di acido solforico a valle della colonna essiccante C1 e ricompresa dal ventilatore 50K3.

Un sistema di controllo della portata sia dell'aria secca che dei gas di processo regola il rapporto al fine di ottenere una concentrazione di SO₃ ottimale (5 %vol) all'ingresso del reattore di solfonazione.

I gas così raffreddati a circa 55°C, con tenore di SO₃ pari al 5 %vol e con una pressione di 0.5 kg/cm² alimentano l'unità 16 seguente.

Solfonazione a Film Su Reattore Multitubolare

I gas provenienti dall'unità 50, dopo ulteriore filtrazione sul filtro a candela ad alta efficienza 16F3 per eliminare eventuali condense che ritornano all'impianto IS, vengono immessi nella sommità del reattore 16R1 distribuendosi uniformemente nei tubi di reazione.

Il LAB, prelevato dal parco serbatoi, alimenta il reattore dall'alto creando un flusso equicorrente con i gas.

Un sistema di distribuzione brevettato garantisce la perfetta distribuzione del LAB e dei gas su tutti i tubi di reazione.

Il reattore è raffreddato mediante circolazione d'acqua per garantire la sottrazione di tutto il calore di reazione mantenendo termostato il sistema.

Il prodotto di reazione ed i gas esausti escono dal fondo del reattore e vengono immessi nel ciclone separatore 16S2 dove avviene la separazione di fase tra i gas ed il liquido.

I gas che escono dalla sommità del 16S2, dopo abbattimento mediante l'eiettore 16J1 che immette LAB per eliminare eventuali trascinalenti e dopo ulteriore separazione sul ciclone 16S1, passano all'unità 14.

Il LABS separatosi dal fondo dei cicloni 16S2 e 16S1 viene inviato all'unità di stabilizzazione.

Il controllo della reazione è affidato ad un sistema di regolazione del rapporto molare tra le materie prime che alimentano il reattore. Il sistema di controllo garantisce una indipendenza dalle fluttuazioni di concentrazione e portata dei gas tipiche dell'impianto IS e consente di massimizzare la resa e la qualità del LABS.

L'unità di stabilizzazione del LABS è costituita da un serbatoio 16A1 agitato e termostato nel quale il LABS entra ed esce in continuo. Le dimensioni del serbatoio 16A1 sono tali da garantire il tempo di permanenza necessario per portare a compimento la reazione dovuta ad eventuali tracce di LAB ed SO₃.

Al prodotto che esce dal serbatoio 16A1 viene aggiunta una modesta quantità d'acqua demineralizzata per una migliore stabilizzazione.

Il LABS così stabilizzato viene inviato allo stoccaggio mediante la pompa 16P4, previo raffreddamento in uno scambiatore a piastre 16E1 fino alla temperatura di 40-45°C.

Sistema Di Trattamento Gas Esausti

Il sistema di trattamento dei gas esausti è costituito da un filtro a candele ad alta efficienza 14F2 per l'abbattimento delle nebbie acide organiche trascinate. Le candele filtranti sono lavate in continuo, mediante lo spruzzatore 14J1, con materia prima (LAB) che reagisce con l'eventuale SO₃ libera prevenendo così la formazione di prodotto sovrasolfonato che comporterebbe l'intasamento del filtro e la generazione di un residuo organico da smaltire.

Questo sistema di trattamento dei gas esausti consente il completo recupero dell'acido solfonico trascinato dal gas esausto, eliminando totalmente il problema dello smaltimento dei residui organici acidi tipici dei sistemi basati su precipitatore elettrostatico.

I gas trattati ritornano in testa all'impianto di produzione di acido solforico.

B. 18 - 2.1.5 Interferenze con l'Ambiente

Emissioni in aria

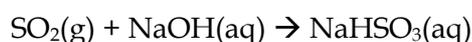
Le emissioni che derivano dall'attività produzione di acido solforico, oleum e LABS sono caratterizzate principalmente dalla presenza di SO₂ e H₂SO₄.

Le emissioni gassose vengono inviati alla colonna di abbattimento finale, denominata C5, ed immesse in atmosfera attraverso il camino 3 (camino principale).

Esiste un secondo camino, denominato 2, che viene mantenuto chiuso, ma che è alternativo al camino 3 per essere utilizzato nei periodi di manutenzione dell'unità C5.

L'unità di abbattimento C5 è stata progettata per il funzionamento completamente in automatico sia dal punto di vista dei controlli, sia dal punto di vista delle regolazioni.

L'abbattimento della SO₂ avviene mediante aggiunta di soda caustica (NaOH) e la reazione principale coinvolta è:



La soda caustica viene aggiunta in automatico e regolata dal valore del pH della soluzione in circolazione, che dovrà essere compreso tra 4,5 e 5,5 a regime per la produzione di bisolfito di sodio e di 9-10 nelle fasi transitorie per l'abbattimento dei gas.

La densità della soluzione viene controllata da un misuratore posto in linea il quale regola l'immissione di acqua demineralizzata per mantenere una densità di circa 1.150 kg/m³.

Il livello della soluzione in colonna viene regolato in automatico mediante controllo in continuo che comanda una valvola di invio al serbatoi di stoccaggio. Da qui è possibile caricare le cisterne utilizzando la rampa di carico n. 8.

Il punto di campionamento di processo dei gas a camino dell'impianto di produzione di acido solforico è il n. 3 (camino colonna C5) nel quale è installato un analizzatore per il monitoraggio in continuo della SO₂.

In ottemperanza alle prescrizioni previste dal Decreto di Compatibilità Ambientale rilasciato dalla Regione Veneto con *Delibera n. 151 del 30 gennaio 2007*, con cui sono state autorizzate le modifiche all'impianto di Acido Solforico, lo Stabilimento ha adottato una serie di misure gestionali e tecniche che hanno permesso di rispettare, dal febbraio del 2007, il nuovo limite di concentrazione di ossidi di zolfo pari a 600 mg/Nm³.

Tali misure consistono nell' aumento dell'altezza del pacco di scambio della colonna C5 e nell' aumento del pH della soluzione di abbattimento.

Emissioni in Acqua

Le emissioni in acqua sono costituite principalmente dagli spurghi di acqua di raffreddamento dalle torri evaporative e da soluzioni di lavaggio dei sistemi di abbattimento.

Rifiuti

Il processo genera rifiuti in modo discontinuo e non direttamente correlabile con la produzione.

B. 18 - 2.2 *PRODUZIONE DI ACIDO CLORIDRICO COMMERCIALE AL 32% E SOLFATO DI POTASSIO*

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, e successivo assorbimento di quest'ultimo in acqua con l'ottenimento di acido cloridrico al 32%.

La capacità produttiva impianto è stimata pari a 30.500 t/anno di solfato di potassio grezzo e 35.000 t/anno di acido cloridrico al 32%.

Le materie prime utilizzate sono:

- Cloruro di Potassio;
- Acido Solforico.

Si riporta di seguito la descrizione dettagliata delle singole fasi del processo e le interferenze dell'attività produttiva con l'ambiente.

B. 18 - 2.2.1 *Produzione Acido Cloridrico*

Le materie prime, cloruro di potassio e acido solforico al 99%, vengono alimentate in continuo in due forni a muffola, e qui riscaldati indirettamente da fumi di combustione di metano, ad una temperatura di 550 °C. A seguito di questo riscaldamento, diventa così possibile una reazione endotermica di doppio scambio che dà luogo alla formazione di solfato di potassio (solido) ed acido cloridrico (gas).

Il solfato di potassio viene scaricato dai forni, raffreddato (60 °C), sottoposto a macinatura e vagliatura per l'ottenimento della frazione granulometrica desiderata (tale fase è dotata di una propria emissione in atmosfera previo trattamento in sistema a maniche) ed infine inviato mediante trasporto pneumatico allo stoccaggio alla rinfusa sotto capannoni chiusi.

Il gas ricco di acido cloridrico, miscelato con aria, viene aspirato (50 °C) con un ventilatore e fatto passare in 2 colonne di raffreddamento, in una colonna di lavaggio, e quindi in una colonna di assorbimento in acqua con ottenimento di una soluzione di acido cloridrico al 32% che viene mandata allo stoccaggio in serbatoi di vetroresina.

I gas esausti passano alla sezione di abbattimento e quindi emessi in atmosfera.

B. 18 - 2.2.2 *Lavorazione del Solfato di Potassio*

Come già accennato, il solfato di potassio generato dalla reazione e scaricato alla periferia dei due reattori viene avviato, mediante un nastro trasportatore, all'interno di un silos di stoccaggio presente in reparto. Da detto silos il solfato viene estratto ed avviato ad un vibrovaglio operante sotto aspirazione ed impiegato per la separazione della frazione granulometrica desiderata. La polvere in uscita dal vibrovaglio viene inviata mediante trasporto pneumatico all'interno del capannone di stoccaggio. Il solfato si separa dall'aria di trasporto mediante un ciclone separatore.

La neutralizzazione del solfato di potassio viene effettuata mediante l'impiego di piccole quantità di carbonato di calcio. Viene inoltre addizionato, in piccolissime quantità (melassa), un legante di origine vegetale allo scopo di impedire la formazione di polvere durante le operazioni di movimentazione.

B. 18 - 2.2.3 *Modalità Operative*

L'impianto è progettato per un funzionamento in continuo 24 h su 24 e viene mantenuto in marcia circa 330 g/anno; le rimanenti giornate sono utilizzate per le operazioni di manutenzione.

All'interno del forno la reazione avviene a circa 550°C; il solfato dopo l'uscita dal forno viene raffreddato e raggiunge il capannone di stoccaggio alla temperatura di circa 60°C.

L'acido cloridrico entra nella sezione di assorbimento allo stato gassoso e con una temperatura di circa 50°C, i gas esausti si scaricano all'atmosfera a temperatura ambiente e la soluzione al 32% di acido cloridrico va allo stoccaggio a circa 35° C.

La combustione del metano con aria porta i gas a 1.200° C in camera di combustione; i gas di combustione, dopo aver ceduto il calore alla camera di reazione, vengono successivamente raffreddati e scaricati in atmosfera.

Dispositivi di misura (temperatura, pressione, portata, livello, etc.) e di controllo automatico, assieme a determinazioni analitiche da parte dell'operatore assicurano il corretto andamento dell'esercizio.

B. 18 - 2.2.4 *Modalità di Stoccaggio delle Materie Prime e dei Prodotti Finiti*

Il cloruro ed il solfato di potassio sono stoccati in capannoni chiusi, mentre l'acido cloridrico al 32% è stoccato in serbatoi in vetroresina e l'acido solforico 99% in serbatoi in acciaio al carbonio. Si veda la Scheda B. 13 per ulteriori dettagli. Il gas naturale è reso disponibile dalla rete di distribuzione, tramite cabina di decompressione e rete di distribuzione interna.

B. 18 - 2.2.5 *Raffreddamento*

Le apparecchiature per il raffreddamento del solfato di potassio e per il raffreddamento ed assorbimento dei gas cloridrici richiedono il consumo di acqua. Le apparecchiature sono dimensionate ed installate per funzionare con acqua in parte a ciclo aperto (con acqua di fiume) ed in parte a ciclo chiuso (mediante torri di raffreddamento).

B. 18 - 2.2.6 *Interferenze con l'Ambiente*

Questo processo comporta principalmente emissioni di vapori di acido cloridrico, polveri ed in misura minore acido solforico. Le emissioni in aria sono rilasciate in atmosfera principalmente dai camini denominati 4, 5, 7, 8, 11, 12, 23, 27, 28, 29, 30 e 31 previo trattamento ad umido o filtrazione a maniche. Un altro punto di emissione dell'impianto SKG è il 6.

Le emissioni in acqua sono costituite principalmente dagli spurghi di acqua di raffreddamento e da soluzioni di lavaggio dei sistemi di abbattimento. Il processo genera rifiuti in modo discontinuo e non direttamente correlabile con la produzione.

B. 18 - 2.3 **IMPIANTO PAC 3 - POLICLORURO DI ALLUMINIO AL 18%**

Il policloruro di alluminio viene prodotto tramite reazione tra allumina idrata mediante acido cloridrico ed acido solforico in soluzione acquosa.

Si tratta di un processo discontinuo nel quale si ottiene la dissoluzione dell'allumina idrata in ambiente acido in un reattore chiuso a pressione in modo di poter aumentare la temperatura di reazione ed ottenere così una maggiore conversione e basicità della soluzione. La durata di ogni ciclo produttivo è di 8 ore circa.

La capacità produttiva impianto è pari a 32.000 t/anno di policloruro di alluminio al 18%.

Le materie Prime sono:

- Allumina;
- Acido Cloridrico;
- Acido Solforico diluito.

Si riporta di seguito la descrizione dettagliata delle singole fasi del processo produttivo e le interferenze con l'ambiente.

B. 18 - 2.3.1 **Preparazione della Soluzione**

In un serbatoio dotato di agitatore viene caricato acido cloridrico, acido solforico ed allumina idrata. L'acido cloridrico e solforico provengono dagli stoccaggi già esistenti in fabbrica (si veda al tal proposito la *Scheda B. 13*) e vengono immessi nel preparatore in circuito chiuso mediante apposite tubazioni e pompe.

L'allumina idrata viene alimentata automaticamente tramite un sistema costituito da una tramoggia, un nastro estrattore ed un sollevatore a tazze.

B. 18 - 2.3.2 **Dissoluzione**

La miscela ottenuta viene alimentata tramite pompa fino al reattore e qui riscaldata fino alla temperatura di reazione (inferiore a 170 °C) mediante vapore nella camicia del reattore. La massima pressione che si raggiunge all'interno del reattore durante la reazione è pari circa a 4,5 atm. Il vapore viene prodotto da un apposito generatore che utilizza come combustibile metano.

In caso di fuori servizio del preparatore la fase di preparazione della soluzione può essere svolta direttamente nel reattore.

Al termine della reazione la miscela viene raffreddata, quindi filtrata ed inviata ai serbatoi di reparto dove viene controllata ed analizzata dal laboratorio prima di essere inviata allo stoccaggio.

I fanghi di filtrazione, costituiti quasi esclusivamente da allumina idrata non reagita, vengono rialimentati al reattore.

B. 18 - 2.3.3 *Generazione del Vapore*

Per soddisfare alle esigenze del processo è installato un generatore di vapore. Le caratteristiche del generatore di vapore sono:

- potenzialità massima: 3.000 kg/h di vapore (1.800.000 kcal/h);
- pressione di bollo: 12 kg/cmq;
- tempo necessario per interrompere l'esercizio: immediato;
- tempo necessario per raggiungere il regime: 30-40 min

Le caratteristiche del bruciatore sono:

- combustibile: metano
- potenzialità massima: 230 Nm³/h.

Questo impianto è collegato alla rete di distribuzione di vapore a bassa pressione di stabilimento.

B. 18 - 2.3.4 *Raffreddamento*

Il processo richiede il raffreddamento sia del reattore che della soluzione di policloruro di alluminio prodotta.

Il raffreddamento del reattore viene realizzato in circuito chiuso con acqua di condensa a sua volta raffreddata mediante scambiatore con acqua in circuito chiuso.

Il raffreddamento del prodotto scaricato dal reattore avviene mediante scambiatore che impiega acqua di raffreddamento a circuito chiuso.

B. 18 - 2.3.5 *Interferenze con l'Ambiente*

Questo processo porta principalmente ad emissioni di vapori di acido cloridrico e acido solforico.

Le emissioni in aria sono rilasciate in atmosfera dai camini denominati 10 e 25 previo trattamento mediante abbattimento ad umido.

Le emissioni in acqua sono costituite principalmente dagli spurghi di acqua di raffreddamento e da soluzioni di lavaggio dei sistemi di abbattimento.

Il processo genera rifiuti in modo discontinuo, principalmente si tratta di allumina idrata non reagita e inerti.

B. 18 - 2.4 *IMPIANTO PAC 1-2 - POLICLORURO DI ALLUMINIO 10% AD ALTA BASICITÀ*

L'impianto è composto da due reattori che funzionano in parallelo, seguiti da una sezione di filtrazione per il flusso liquido e la sezione di abbattimento per il flusso gassoso.

La capacità produttiva impianto è pari a 15.000 t/anno di Policloruro di alluminio 10% alta basicità.

Le materie prime utilizzate sono:

- Policloruro di alluminio al 18%;
- Agente Basico inorganico;
- Acido Solforico concentrato.

B. 18 - 2.4.1 *Produzione di Policloruro di Alluminio*

In due vasconi dedicati si procede alla dissoluzione del composto basico inorganico in acqua riscaldata, mediante vapore, a circa 50°C. Lo scopo è ottenere una soluzione a basicità predefinita utilizzando quantità note di composto basico inorganico e di acqua.

Al policloruro di alluminio 18%, preventivamente caricato nei reattori, viene aggiunta una modica quantità predosata di acido solforico concentrato. La miscela di policloruro di alluminio al 18% e acido solforico viene basificata mediante l'aggiunta della soluzione basica precedentemente preparata. La soluzione basica viene dosata molto lentamente per evitare la formazione di schiume e sotto agitazione.

In questa fase, in funzione del tipo di agente basico inorganico impiegato, può esservi lo sviluppo di anidride carbonica, che viene collettata e quindi immessa in atmosfera previo passaggio per una torre a soda per l'eliminazione di tracce di policloruro di alluminio o di acido solforico che ipoteticamente potrebbero essere trascinate dal flusso gassoso.

Per evitare possibili impurezze che potrebbero innescare il processo di flocculazione, si esegue una filtrazione. Le operazioni relative alla produzione del policloruro di alluminio al 10% sono di tipo discontinuo e regolare durante l'arco della giornata per 365 giorni/anno.

B. 18 - 2.4.2 *Modalità Operative*

Il processo sopra descritto avviene a pressione e temperatura ambiente.

Il controllo del funzionamento dell'impianto è affidato ad un operatore che lo presidia per tutto il periodo. La sequenza delle operazioni è posta sotto il controllo di un programmatore che verifica le condizioni operative con i valori preimpostati, segnalando eventuali anomalie, e richiedendo il consenso

dell'operatore per proseguire con la successiva operazione prevista dalla sequenza.

B. 18 - 2.4.3 *Modalità di Stoccaggio delle Materie Prime e dei Prodotti Finiti*

Le materie prime solide vengono stoccate in apposito silos oppure in sacconi. Le materie prime liquide, che sono prodotti finiti degli altri reparti, vengono stoccate in serbatoi e sono distribuite al reparto mediante tubazioni fisse. Il prodotto finito, liquido, viene stoccato in serbatoi in vetroresina.

Per i dettagli inerenti la modalità di stoccaggio si veda la *Scheda B. 13* e l'*Allegato B. 22*.

B. 18 - 2.4.4 *Interferenze con l'Ambiente*

Questo processo non porta a significative emissioni in atmosfera, l'unico punto di emissione di questo impianto è il camino 24.

Le emissioni in acqua non sono significative.

Il processo genera rifiuti in modo discontinuo e non correlabile alla capacità produttiva.

B. 18 - 2.5 *PRODUZIONE DI SALI SODICI INORGANICI GRANULATI*

Si tratta di un impianto per la granulazione di solfato e/o carbonato di sodio, tramite polimero organico in soluzione, che trova impiego nel settore della detergenza, in particolare nella formulazione dei detersivi in polvere. Questo impianto non è attualmente in funzione.

La capacità produttiva stimata è pari a 10.000 t/anno di granulato di sali sodici Inorganici.

Le materie prime impiegate sono:

- Solfato di sodio;
- Carbonato di sodio;
- Silicato sodico;
- Soda caustica;
- Soluzioni acquose al 40-50% di polimeri carbossilati acrilici .

B. 18 - 2.5.1 *Preparazione Materie Prime*

Il sale viene trasportato per via pneumatica dal silos di stoccaggio alla tramoggia/ciclone di alimentazione della sezione di granulazione. L'aria utilizzata per il trasporto pneumatico viene ulteriormente depolverizzata mediante filtro a maniche prima di essere emessa nell'atmosfera.

Il polimero in soluzione acquosa, contenuto nei serbatoi, viene inviato mediante la pompa nel serbatoio di alimentazione della sezione di granulazione.

B. 18 - 2.5.2 *Granulazione*

La sezione di granulazione è costituita da un miscelatore, da un granulatore/essiccatore, da un ciclone e da un filtro a maniche di separazione del prodotto finito.

Il sale viene alimentato in continuo al miscelatore mediante la coclea dosatrice, mentre la soluzione polimerica viene alimentata in continuo tramite pompa dosatrice. L'esatto rapporto tra la portata del sale e la portata della soluzione polimerica dipende dalla granulometria richiesta del prodotto finito, dalla granulometria del sale di partenza e dal quantitativo minimo di polimero secco richiesto sul prodotto finito.

Il prodotto umido passa quindi nel granulatore dove viene tolta completamente l'acqua che accompagnava il polimero: tale essiccazione si ha sia mediante scambio termico diretto con l'aria calda proveniente da un generatore di aria calda sia mediante scambio termico indiretto con olio diatermico circolante nella camicia del granulatore.

Il prodotto secco in uscita dal granulatore viene quindi separato dall'aria umida di trasporto mediante il ciclone ed il successivo filtro a maniche per l'abbattimento delle polveri.

Il generatore di aria calda ed il generatore di calore a olio diatermico utilizzano metano come combustibile; le emissioni sono quelle tipiche derivanti dai processi di combustione totale di detto gas.

Il sale granulato viene infine sottoposto ad una vagliatura/macinatura di controllo ed è quindi inviato ai 2 silos di stoccaggio mediante trasporto pneumatico: il prodotto viene separato dall'aria di trasporto mediante due filtri a maniche con ingresso ciclonico posti sopra i rispettivi silos.

B. 18 - 2.5.3 *Interferenze con l'Ambiente*

Questo processo porta principalmente ad emissioni di polveri dovuto al trasporto pneumatico di materie prime e prodotti.

I fumi generati dall'attività sono rilasciate in atmosfera principalmente dai camini denominati 17, 18, 20 e 21 tutti dotati di filtri a maniche. Sono anche presenti i camini 19 e 22.

Le emissioni in acqua sono costituite principalmente dagli spurghi di acqua di raffreddamento e condense di vapore.

Il processo genera rifiuti in modo discontinuo e non correlabile alla capacità produttiva.

B. 18 - 2.6 *SISTEMA DI APPROVVIGIONAMENTO ACQUE*

Lo stabilimento Marchi Industriale preleva acqua dal Canale Taglio, dal pozzo ubicato in Stabilimento e dall'acquedotto comunale.

L'acqua prelevata dal canale Taglio e dal pozzo viene in piccola parte utilizzata per la produzione di acqua osmotizzata (nell'impianto di osmosi), mentre la quantità prevalente viene impiegata per il raffreddamento.

L'acqua prelevata dall'acquedotto viene invece destinata ad usi civili.

Il consumo di acqua potabile nell'anno 2006 è stato pari a circa 8.000 m³; il volume di acqua prelevata dal canale Taglio è stato pari a circa 1.475.000 m³, mentre il volume di acqua prelevato dal pozzo è stato pari a circa 166.000 m³.

I volumi di acqua prelevati dal Canale Taglio e dal pozzo sono determinati tramite misuratore di portata di tipo magnetico.

B. 18 - 2.7 *PRODUZIONE DI ACQUA OSMOTIZZATA*

L'acqua osmotizzata è prodotta nell'impianto ad osmosi inversa, alimentato con acqua attinta dal Canale Taglio e dal pozzo, previamente chiarificata e filtrata mediante filtri a sabbia.

Si tratta di una unica macchina ad osmosi inversa che è ubicata all'interno di un fabbricato dove è installato anche un multi media filter necessario a prevenire lo sporcamiento delle membrane.

L'acqua prelevata dal canale Taglio viene dapprima inviata al chiariflocculatore, dove attraverso il dosaggio di chiariflocculanti, si ha un primo trattamento dell'acqua grezza. I fanghi prodotti da questa unità vengono inviati a smaltimento.

Da qui, l'acqua di fiume chiarificata, unitamente all'acqua proveniente dal pozzo (che non ha subito chiariflocculazione) viene filtrata, da una batteria di filtri a sabbia.

Una parte dell'acqua filtrata viene utilizzata tal quale da alcune utenze di Stabilimento per vari usi (processo ed abbattimento gas), mentre una parte viene quindi inviata all'unità di osmosi inversa, che consente di ottenere acqua con una conducibilità di circa 20 µS/cm.

Una parte dell'acqua osmotizzata viene utilizzata tal quale per vari usi, quali ad esempio la diluizione di alcuni composti chimici ed il reintegro di alcune torri evaporative, una parte viene invece avviata alla linea di demineralizzazione a

letto misto, per la produzione dell'aliquota di acqua demineralizzata destinata al reintegro delle caldaie.

Non è necessario rigenerare chimicamente le membrane, ma si procede alla loro sostituzione quando la quantità di acqua di qualità prodotta non è più sufficiente. Questo implica che questa tecnologia non prevede lo scarico di sostanze inquinanti, ma di un semplice eluato che contiene le stesse sostanze nell'acqua in ingresso ma in concentrazione maggiore.

Nel caso l'impianto di osmosi inversa dovesse andare fuori servizio o in ogni caso produrre una quantità di acqua insufficiente per le esigenze dello stabilimento, è pronto ad entrare in funzione un impianto di produzione di acqua demineralizzata mediante resine a scambio ionico che normalmente è in standby.

La demineralizzazione dell'acqua avviene in due colonne: la prima contiene resine cationiche forti e la seconda resine anioniche forti. Le resine vengono rigenerate ogni 24 ore circa, le prime con una soluzione di acido cloridrico e le seconde con una soluzione di soda caustica.

L'impianto è composto dalle seguenti linee:

- una linea di demineralizzazione, composta da due colonne per il trattamento con resine cationiche ed anioniche forti, complete dei relativi polmoni di acido cloridrico e soda caustica necessari per la loro rigenerazione;
- una colonna di decarbonatazione per eliminare la CO₂ ;
- colonna anionica.

B. 18 - 2.8 SISTEMA DI RACCOLTA E TRATTAMENTO DEGLI EFFLUENTI

I reflui prodotti dall'attività dello *Stabilimento* sono costituiti dalle acque di raffreddamento e dalle acque di processo (costituite principalmente da soluzioni esauste provenienti dalla rigenerazione delle resine a scambio ionico per la demineralizzazione delle acque per la caldaia, da soluzioni di abbattimento dei vapori acidi provenienti dagli sfiati dei serbatoi dell'acido cloridrico e dalle torri di abbattimento dei fumi originati dalle produzioni industriali, ecc.). A questi si aggiungono le acque piovane e i reflui igienico sanitari.

In considerazione dei cicli di lavorazione esistenti nello *Stabilimento*, delle materie prime impiegate, dei prodotti ottenuti, i reflui di processo risultano costituiti prevalentemente da soluzioni acquose di acidi inorganici e sali minerali con una modesta presenza di metalli (ferro in particolare) derivanti da processi di corrosione delle apparecchiature.

Nell'assetto attuale tali reflui, unitamente agli spurghi provenienti dalle torri di raffreddamento e dalle acque di prima pioggia, vengono avviati presso l'impianto di trattamento reflui, ubicato in *Stabilimento*.

Nell'ambito del rinnovo dell'autorizzazione agli scarichi idrici, che ha scadenza il 31 agosto 2007, si specifica tuttavia che lo Stabilimento ha intenzione effettuare alcune modifiche al ciclo di gestione delle acque.

Nei Paragrafi successivi si riporta pertanto la descrizione dettagliata del trattamento dei reflui dello Stabilimento e delle modifiche al ciclo delle acque che lo Stabilimento intende attuare, nell'ambito del rinnovo dell'autorizzazione agli scarichi.

B. 18 - 2.8.1 *Trattamento dei Reflui*

Il trattamento delle acque reflue avviene secondo le seguenti fasi:

- Linea acque
 - omogeneizzazione;
 - neutralizzazione con latte di calce;
 - dosaggio di soluzione di Na₂S;
 - correzione fine del pH;
 - flocculazione con polielettrolita anionico;
 - chiarificazione;
 - correzione del pH;
 - controllo;
 - riciclaggio acque depurate o avvio al recettore finale.
- Linea fanghi
 - estrazione da chiarificatore;
 - ispessimento;
 - disidratazione meccanica;
 - stoccaggio;
 - smaltimento.

I reflui, dopo una fase di omogeneizzazione, ottenuta in due serbatoi posti in serie della capacità complessiva di 100 m³, sono fatti pervenire in due vani di correzione del pH e dosaggio di solfuro di sodio pure posti in serie.

Ogni vano è dotato di sistema di agitazione, pH-metro, collegamenti idraulici per il dosaggio reagenti. La correzione del pH è ottenuta con latte di calce preparato in una unità di dissoluzione.

Dopo correzione del pH e coagulazione, i reflui sono fatti pervenire ad un vano di flocculazione, dove il dosaggio di una soluzione di polielettrolita anionica favorisce la formazione di macrofiocchi di fango chimico.

La soluzione di polielettrolita è preparata in una unità di dissoluzione a due vani e alimentata al vano di flocculazione con un'elettropompa dosatrice.

La miscela reflui-fanghi è fatta pervenire a gravità nel cilindro spegnipressione posto al centro del vano di chiarificazione che dispone di carroponte a trazione centrale.

Qui la miscela si separa, i fanghi si raccolgono al fondo del chiarificatore, mentre le acque tracimano dalla lama di sfioro a profilo Thompson e giungono ad un vano di controllo e correzione finale del pH.

Allo scarico dell'impianto di trattamento, le acque depurate sono raccolte in un vano e da questo, se le caratteristiche sono conformi ai limiti previsti dalla normativa vigente, avviate allo scarico nel canale Cesenego. Qualora dal controllo emerga che la concentrazione di uno o più parametri non rientri nei limiti fissati dalla normativa vigente, l'acqua sarà sollevata ad un bacino destinato alle emergenze per essere poi riciclata in testa all'impianto di depurazione.

I reflui provenienti dal raffreddamento in ciclo aperto e le acque di seconda pioggia vengono invece avviate allo scarico nel Canale Cesenego senza alcun trattamento.

Come previsto dall'autorizzazione agli scarichi n. 40211/04, le acque di prima pioggia vengono scaricate separatamente dalle acque di processo e raffreddamento, che sono invece convogliate al corpo recettore congiuntamente.

Si specifica tuttavia che, come previsto dalla stessa autorizzazione, nel corso del 2006, le acque di processo provenienti dall'impianto di depurazione (di volume pari a 202.880 m³) sono state interamente riutilizzate nel ciclo di raffreddamento, e quindi non scaricate.

B. 18 - 2.8.2 *Modifica del Ciclo di Gestione delle Acque*

Nell'ambito del rinnovo dell'autorizzazione agli scarichi, che ha scadenza il 31 agosto 2007, lo Stabilimento ha progettato la realizzazione di alcune modifiche ed integrazioni della sezione di scarico delle acque meteoriche di prima pioggia.

Per quest'ultime sarà infatti realizzata una sezione di trattamento specifica con un filtro a quarzite - per la rimozione dei solidi sospesi - e una colonna a carbone attivo granulare - per la riduzione della concentrazione delle sostanze organiche eventualmente presenti (si veda *Allegato B. 26*).

I reflui di prima pioggia non verranno pertanto inviati all'impianto di trattamento delle acque reflue descritto precedentemente, ma saranno avviati ad un'unità di trattamento specifica.

La linea dovrà provvedere alla filtrazione di 200 m³ di acqua di prima pioggia in un tempo inferiore alle 48 ore.

In via cautelativa, la linea che sarà installata sarà in grado di smaltire i 200 m³ di acqua di prima pioggia in 24 ore.

Le caratteristiche del filtro a quarzite e del filtro a carbone attivo sono di seguito riportate:

- Caratteristiche del filtro a quarzite:
 - Portata : 8,5 m³/h;
 - Velocità massima di flusso : < 8 m/h;
 - Diametro: 1,2 m;
 - Altezza del letto filtrante: 1,2 m;
 - Altezza del filtro: 2,5 m;
 - Valvolame a sfera DN 50 ad apertura manuale
 - n. 2 manometri;
 - Serbatoio acciaio al carbonio elettrosaldato e zincato a caldo;
 - Portata acqua di controlavaggio: 17 m³/h.

- Caratteristiche del filtro a carbone attivo granulare, GAC
 - Portata: 8,5 m³/h;
 - Velocità massima di flusso: < 6 m/h;
 - Diametro: 1,60 m;
 - Altezza del letto di GAC : 1,2 m;
 - Volume GAC : 2,4 m³;
 - Peso GAC: 1.152 kg;
 - Capacità specifica media di adsorbimento: 220 gCOD/kgGAC;
 - Altezza del filtro: 2,6 m;
 - Valvolame a sfera DN 50 ad apertura manuale;
 - n. 2 manometri;
 - Serbatoio acciaio al carbonio elettrosaldato e zincato a caldo;
 - Portata acqua di controlavaggio: 15 m³/h

Il controlavaggio dei filtri sarà ottenuto con acqua prelevata dalla linea di distribuzione. L'acqua di controlavaggio sarà convogliata al bacino di emergenza e quindi sollevata all'impianto di depurazione delle acque di processo.

All'alimentazione dei filtri a quarzite ed a GAC provvederà una elettropompa centrifuga delle seguenti caratteristiche: prevalenza di 30 m c.a.; portata di 8,5 m³/h; velocità 1.450 r.p.m..

Tutti i collegamenti tra le unità della sezione di trattamento saranno realizzati in PVC o in acciaio zincato.