



Sito: Stabilimento di Macchiareddu (Assemini)

IMPIANTO: Produzione derivati inorganici
del fluoro e acido solforico

Gestore: FLUORSID SPA

Categoria: IPPC 4.2

DOMANDA DI AUTORIZZAZIONE INTEGRATA AMBIENTALE

AI SENSI DEL D.LGS. N.59 DEL 18 FEBBRAIO 2005

Scheda B - Allegato B.18

Relazione tecnica dei processi produttivi

INDICE

- A. INTRODUZIONE**
- B. EVOLUZIONE DELLO STABILIMENTO**
- C. DESCRIZIONE GENERALE DEL CICLO PRODUTTIVO**
- D. DESCRIZIONE DELLE FASI**
 - D.1 FASE 1: Impianto di essiccamento fluorite**
 - D.2 FASE 2: Impianto di produzione acido solforico**
 - D.3 FASE 3: Produzione energia elettrica**
 - D.4 FASE 4: Impianto di produzione acido fluoridrico**
 - D.5 FASE 5: Impianto di produzione fluoruro d'alluminio**
 - D.6 FASE 6: Impianto di produzione criolite sintetica**
 - D.7 FASE 7: Impianto di trattamento solfato di calcio**
 - D.8 FASE 8: Stoccaggio e confezionamento fluoruro e criolite**
 - D.9 FASE 9: Trattamento acque e produzione di fluorite sintetica**
 - D.10 FASE 10: Impianto di essiccamento fluorite**
 - D.11 FASE 11: Impianto di produzione acido solforico**
- E. ALTRO**

A INTRODUZIONE

Presentazione dello stabilimento

La Fluorsid S.p.A. è una società chimica con sede legale e stabilimento nell'Area Industriale di Cagliari. I principali azionisti sono la Minmet Financing Company, società svizzera con sede a Losanna, per circa il 55%, e la Regione Autonoma della Sardegna, per il restante 45%.

La Società fu fondata nel 1969, con l'obiettivo di sviluppare la produzione di derivati chimici del fluoro utilizzando le materie prime disponibili in Sardegna.

La Fluorsid, infatti, impiega la fluorite (CaF_2), estratta presso le miniere di Silius, dove si trovano i più grandi giacimenti d'Europa, l'idrato di alluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) prodotto dall'Eurallumina, lo zolfo residuo delle lavorazioni petrolifere della raffineria Saras di Sarroch ed il sale marino delle saline Contivecchi di Macchiareddu (NaCl).

La Società occupa centoventi dipendenti diretti; alcune centinaia sono i lavoratori dell'indotto. L'attività principale della Fluorsid S.p.A. è la produzione e la vendita di derivati inorganici del fluoro, che trovano impiego nell'industria dell'alluminio. I principali prodotti finiti sono la criolite (Na_3AlF_6) e il fluoruro d'alluminio (AlF_3), utilizzati principalmente come componenti del bagno elettrolitico nella produzione dell'alluminio. La Fluorsid è attualmente uno dei maggiori produttori mondiali di questi prodotti e le sue esportazioni rappresentano oltre il 90% delle vendite. Le vendite in Italia sono essenzialmente dirette verso gli impianti di allumina di Portovesme. Gli intermedi principali sono l'acido solforico, che si ottiene dalla combustione dello zolfo liquido, e l'acido fluoridrico, che si ottiene dalla reazione della fluorite con l'acido solforico. I sottoprodotti sono il solfato di calcio anidro (CaSO_4) e la fluorite sintetica, venduti alle cementerie e nel settore dell'edilizia. Grazie ad un elaborato sistema di recuperi termici nell'impianto di produzione dell'acido solforico, la Fluorsid produce anche energia elettrica, che, oltre a soddisfare il fabbisogno interno, viene ceduta alla rete Enel per la parte in eccedenza.

La Fluorsid dispone di un sistema di gestione integrato Qualità, Ambiente e Sicurezza, certificato ISO 9001:2000 e ISO 14001:2004 e conforme alle norme UNI 10617, verificato ed approvato dalle competenti autorità.

B EVOLUZIONE DELLO STABILIMENTO

La società Fluorsid fu fondata nel 1969, con l'obiettivo di sviluppare la produzione di derivati chimici del fluoro utilizzando le materie prime disponibili in Sardegna.

In particolare, entro poche decine di chilometri dall'insediamento Fluorsid, nella zona industriale di Cagliari, erano disponibili: il minerale di fluorite estratto a Silius, dove esiste il più grande giacimento di Europa; l'idrossido di alluminio prodotto dall'Eurallumina a Portovesme; il sale marino dalle saline Contivecchi; l'acido solforico proveniente da Portovesme nell'impianto di produzione di piombo e zinco; l'olio combustibile prodotto dalla raffineria Saras; la calce idrata prodotta a Samatzai.

A poca distanza dallo stabilimento era (ed è) pure presente un importante cliente: lo smelter di alluminio di Portovesme (oggi Alcoa), importante consumatore dei due principali prodotti della Fluorsid: il fluoruro di alluminio e la criolite sintetica, la cui applicazione è in massima parte nell'elettrolisi dell'allumina.

La tecnologia scelta per l'impianto di acido fluoridrico, intermedio principale per la produzione dei suddetti sali di alluminio, fu di derivazione Bayer, che all'inizio dell'attività, insieme all'Alcoa, era pure azionista della Fluorsid. L'impianto fu realizzato con quattro forni di generazione per l'attacco della fluorite con acido solforico, sotto somministrazione di calore. Inizialmente tale calore veniva fornito in modo diretto, con fumi caldi inviati direttamente all'interno del forno. Successivamente fu modificata la tecnologia, installando il sistema di riscaldamento indiretto mediante circolazione dei fumi caldi in una camicia esterna al forno.

Per la produzione di criolite (Na_3AlF_6) ci si avvale di una tecnologia a ciclo acido che utilizza il cloruro di sodio per la salificazione dell'acido fluoalluminico (H_3AlF_6). Tale processo, grazie ad un intelligente sistema di separazione dell'acido fluosilicico che sempre accompagna l'acido fluoridrico in uscita dal generatore, impiega la soluzione acquosa di HF con evidenti vantaggi dal punto di vista della sicurezza.

Per la produzione di fluoruro di alluminio si adoperò inizialmente il processo ad umido (Wet process), che dava un prodotto a bassa densità ($0,6-0,8 \text{ kg/dm}^3$) all'epoca ampiamente richiesto dai produttori di alluminio.

All'inizio degli anni '80, i produttori di alluminio, per risolvere i problemi igienico-ambientali che si manifestavano nelle sale di elettrolisi dovuti anche all'operazione di ricarica del fluoruro di alluminio nelle celle, introdussero nella maggior parte dei loro impianti un sistema di alimentazione pneumatica di AlF_3 che si avvale di un dispositivo per la foratura della crosta di elettrolita e l'alimentazione del fluoruro (point feeder). Tale sistema permette l'ingresso nella cella di un fluoruro di alluminio ad alta densità ($1,3-1,4 \text{ kg/dm}^3$), ma non funziona con

quello a bassa densità ottenuto con il processo ad umido, a causa della sua scarsa scorrevolezza.

Per questo motivo, alla fine degli anni '80, la Fluorsid sostituì la vecchia tecnologia ad umido con un impianto per la produzione di fluoruro basato sul processo a secco secondo la tecnologia Lurgi di fluorurazione diretta dell'allumina in letto fluido. L'impianto è costituito da tre reattori a letto fluido a singolo letto, in parallelo.

L'impianto lavora con acido fluoridrico gassoso, così come esce dal generatore di attacco della fluorite con acido solforico. In tal modo la quantità di acido fluoridrico presente è limitata all'hold-up di impianto.

Il prossimo passo nello sviluppo tecnologico sarà l'installazione di una quarta linea di produzione, con un nuovo generatore di acido fluoridrico e un reattore a doppio letto, che consentirà di ottenere migliori rese di reazione e un prodotto di qualità più elevata.

La presenza dell'impianto criolite, che impiega acido fluoridrico in soluzione, consente inoltre di riutilizzare per tale produzione tutto l'acido fluoridrico non reagito nei reattori del fluoruro di alluminio, con evidenti vantaggi sia economici che ambientali.

Nel 2001 è stato installato il sistema di controllo distribuito (DCS), che ha progressivamente sostituito la vecchia quadristica di controllo, con indubbi miglioramenti dal punto di vista di gestione, affidabilità e sicurezza.

Per quanto riguarda i sottoprodotti, nel corso degli anni è stato messo a punto il sistema di trattamento del solfato di calcio derivante dalla generazione dell'HF. Un impegnativo lavoro di ricerca e sperimentazione, assieme ad un forte ed assiduo intervento di marketing consentono ormai da molti anni di collocare tutta la propria produzione di gessi, oltre a quanto accumulato in precedenza, presso i produttori di cemento di tutta l'Italia ("gesso in pellets") e presso molte aziende italiane ed europee che operano nel settore dell'edilizia ("anidrite macinata").

È stato inoltre costruito un impianto che consente di trasformare le acque fluorurate provenienti dalla produzione di criolite sintetica in un composto fluoritico a base di CaF_2 , CaSO_4 e CaCO_3 , che trova collocazione nei cementifici in sostituzione della fluorite naturale. Ovviamente, l'attività produttiva, di controllo e di manutenzione ha subito una evoluzione informatica al meglio delle tecnologie disponibili.

C DESCRIZIONE SINTETICA DEI PROCESSI PRODUTTIVI

I processi produttivi della Fluorsid possono essere riassunti così come di seguito:

- **Produzione acido solforico**

L'acido solforico viene prodotto utilizzando come materia prima lo zolfo liquido proveniente dalla vicina raffineria Saras. Lo zolfo viene bruciato e trasformato in SO_2 nel forno di combustione zolfo, quindi l' SO_2 ottenuta viene convertita in SO_3 in un reattore catalitico a quattro strati, infine l'anidride solforica viene assorbita in acqua producendo l'acido solforico (H_2SO_4) in delle torri di assorbimento. Tramite un sistema di recupero termico viene prodotto vapore ad alte pressione da utilizzare per la produzione di energia elettrica.

- **Produzione energia elettrica**

Il vapore surriscaldato ad alta pressione (41 barg, 400°C) viene inviato ad una turbina multistadio della potenzialità massima di 5 MW, da cui viene spillato vapore di bassa pressione utilizzato come utilities per soddisfare il fabbisogno di tutto lo stabilimento.

- **Essiccamento fluorite**

La fluorite, per essere idonea all'attacco da parte dell'acido solforico, necessita di essere essiccata. Tale processo avviene in un forno rotativo, in cui l'acqua viene strippata da dei fumi caldi che fluiscono in controcorrente alla fase solida.

- **Generazione acido fluoridrico**

L'acido fluoridrico viene prodotto allo stato gassoso in quattro generatori rotativi riscaldati esternamente. I reagenti utilizzati sono la fluorite essiccata e l'acido solforico liquido. Il gas di HF generato viene utilizzato tal quale per la produzione di fluoruro d'alluminio (AlF_3), mentre per la produzione di criolite viene previamente inviato alla sezione di assorbimento in cui si produce una soluzione acquosa con concentrazione di acido del 40%.

- **Produzione fluoruro d'alluminio**

Il fluoruro di alluminio con titolo minimo del 90% di AlF_3 viene prodotto in Fluorsid in tre reattori a singolo letto fluido. In questi avviene la reazione fra l'acido fluoridrico gassoso prelevato direttamente dai generatori e l'idrato di alluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ proveniente dal flash dryer. Infatti, prima di essere alimentato al reattore, l'idrato viene essiccato e parzialmente attivato in Al_2O_3 per consentire l'ottenimento di un prodotto di titolo commercialmente valido.

L'HF non reagito presente nel gas di coda viene recuperato in una soluzione acquosa al 10-25% di acido e utilizzato per produrre criolite.

- **Produzione criolite sintetica**

La criolite viene prodotta utilizzando HF in soluzione acquosa, idrato d'alluminio e cloruro di sodio in soluzione acquosa al 25%. Dopo la fase di reazione si ottiene una sospensione di acque madri e criolite che vengono separate tramite filtrazione e centrifugazione. La criolite separata viene infine calcinata per rimuovere l'umidità residua.

- **Trattamento solfato di calcio**

Il solfato di calcio viene trattato o tramite il processo di macinazione, per ottenere anidrite macinata, prodotto utilizzato nel settore edilizio, o tramite granulazione, per ottenere gesso in pellets da rivendere alle cementerie.

- **Trattamento acque con produzione di fluorite sintetica**

Il trattamento acque consiste nella neutralizzazione con carbonato e idrossido di calcio di tutti i residui liquidi di processo. Una successiva fase di sedimentazione consente di separare l'effluente liquido (avviato al corpo idrico recettore) dalla sospensione solida contenente fluorite sintetica, solfato di calcio e silice. Tale sospensione viene trattata in dei filtri pressa che consentono il recupero della fase solida; questa costituisce un prodotto di interesse per le cementerie, essendo costituita fondamentalmente da fluorite sintetica.

D DESCRIZIONE DELLE FASI

In questa sezione si darà una descrizione approfondita di tutte le fasi così come distinte nell'allegato A25.

D.1 FASE 1: IMPIANTO DI ESSICCAMENTO FLUORITE

Finalità dell'impianto/fase rilevante

La fluorite di grado acido che arriva in Fluorsid ha un contenuto di acqua libera che varia dal 8 al 10%. Per poter essere utilizzata nel processo di produzione di acido fluoridrico (ed essere cioè idonea all'attacco da parte dell'acido solforico) la fluorite deve essere previamente sottoposta ad essiccamento.

Capacità produttiva dell'impianto

La capacità oraria massima di produzione dell'impianto è di 18 ton/h; la capacità annua massima è di 150.000 ton/anno.

Storia dell'impianto

L'impianto è presente in stabilimento fin dall'apertura dello stesso.

Descrizione del processo produttivo

L'impianto di essiccamento della fluorite è così strutturato: la fluorite umida (con contenuto di CaF_2 generalmente del 97-98 % su base secca) viene prelevata a mezzo pale meccaniche dal magazzino di stoccaggio e alimentata alla tramoggia di reparto.

La tramoggia è dotata di un gruppo di estrazione che preleva la fluorite umida e la rilascia su di un nastro trasportatore inclinato munito di bilancia. A tale nastro è inoltre associato un deferrizzatore magnetico, il quale consente di rimuovere le eventuali parti metalliche presenti nella fluorite che potrebbero inficiare il corretto funzionamento di tutte le apparecchiature poste a valle di questa fase.

Dal nastro inclinato la fluorite viene scaricata su una piccola tramoggia dalla quale viene estratta tramite coclea e alimentata direttamente nel forno essiccatore rotativo, vero e proprio "core process" di questo reparto.

Nel forno la fluorite viene essiccata tramite scambio diretto in controcorrente con una corrente di fumi caldi generati bruciando olio combustibile denso BTZ in una apposita camera di combustione. Per migliorare lo scambio lungo la circonferenza interna del forno sono disposti dei "lifter", alette disposte ortogonalmente alla circonferenza stessa, che

sollevando il materiale umido e lasciandolo ricadere, aumentano la superficie esposta e migliorano globalmente l'efficienza di scambio termico.

La fluorite essiccata viene estratta da una coclea dal lato opposto a quello d'alimentazione, e da qui, tramite un elevatore a tazze e trasportatori a catena "redler", viene avviata ai sili dell'impianto di generazione dell'acido fluoridrico.

La corrente gassosa, che lascia il forno dal lato alimentazione, deve essere depolverata, sia per recuperare la frazione fine di fluorite presente in essa, sia per rendere il gas idoneo all'emissione in atmosfera e garantire il rispetto dei limiti di legge.

A tale scopo il gas viene prima inviato a degli abbattitori a secco, ovvero un ciclone che rimuove la frazione di particolato più grossolana, seguito da un separatore ad alta efficienza detto "wringing" che recupera la frazione fine; i due abbattitori a secco recuperano la quasi totalità del particolato.

Quindi il gas passa in un lavatore a umido (scrubber) che, rimuovendo l'eventuale particolato residuo, assicura il pieno rispetto di limiti di legge.

Allo scrubber è associato anche un filtro pressa che, agendo sulla corrente liquida in uscita, consente il recupero della frazione di fini ivi rimossa. A seconda delle condizioni di marcia si può anche scegliere di escludere il filtro dal circuito.

L'intero circuito si trova in aspirazione grazie all'azione di un ventilatore di coda collocato subito a valle dei cicloni e prima dello scrubber.

Aspetti ambientali

Consumi

Risorse idriche

Il consumo di risorse idriche in questa fase è limitato all'utilizzo di acqua di processo e, così come riportato nella scheda B.2.1, nell'anno di riferimento 2006 risulta:

Fase di utilizzo	Tipo di utilizzo	Volume totale annuo m³ (2006)
1 - Essiccamento Fluorite	Industriale di processo	16.000

Energia termica ed energia elettrica

Il consumo energetico nell'anno di riferimento 2006, così come è riportato nella scheda B.4.1, risulta:

Energia termica consumata (MWh)	Energia elettrica consumata (MWh)
16.500	1.596

Combustibile

Il combustibile consumato nel reparto viene riportato nella seguente tabella, come indicato nella scheda B.5.1 nell'anno di riferimento 2006.

Combustibile	% S	Consumo annuo (t)	PCI (kJ/kg)	Energia (MMJ)
Olio combustibile BTZ	< 1	1.481	40.128	59,4

Materie prime

La materia prima è la fluorite umida (8-10 % H₂O) di varia provenienza, il cui consumo nell'anno 2006 è riportato nella seguente tabella, come indicato nella scheda B.1.1 allegata.

Descrizione	Stato fisico	Eventuali sostanze pericolose contenute		Consumo annuo (t)
		N° CAS	Denominazione	
Fluorite grado acido umida	Solido	7789-75-5	Fluoruro di calcio	124.428

Prodotti

Il prodotto è costituito da fluorite essiccata avente le seguenti caratteristiche:

Descrizione	Stato fisico	Eventuali sostanze pericolose contenute		Produzione annua (t)
		N° CAS	Denominazione	
Fluorite grado acido	Solido	7789-75-5	Fluoruro di calcio	113.230

Emissioni

Aria

Le emissioni di tipo convogliato derivano esclusivamente dallo scarico dei fumi esausti utilizzati per l'essiccamento previamente depolverati a secco e a umido, mentre non si hanno emissioni fuggitive.

Le emissioni puntuali vengono convogliate dal camino E1.

I parametri monitorati sono mostrati nella scheda B7.1 e B.7.2.

Acqua

In questa fase l'acqua di processo viene utilizzata solo nello scrubber per effettuare un lavaggio del gas esausto e rimuovere anche la frazione di finissimi presente. L'effluente liquido, che contiene solo piccole quantità di fluorite rimossa nello scrubber, viene quindi convogliata al pozzetto di raccolta comune e quindi al reparto di trattamento acque.

Rifiuti

In questa fase non si ha generazione di rifiuti

D.2 FASE 2: Impianto di produzione acido solforico

Finalità dell'impianto/fase rilevante

In questo impianto si produce acido solforico a partire da zolfo liquido. La tipologia d'impianto consente, tramite recupero termico, la produzione di vapore ad alta pressione da utilizzare per la produzione di energia elettrica (Fase 3).

L'acido solforico è, insieme al fluoruro di calcio, una delle materie prime per la produzione dell'acido fluoridrico.

Capacità produttiva dell'impianto

La capacità giornaliera massima di produzione dell'impianto è di 450 ton/g; la capacità annua massima è di 170.000 ton/anno.

Storia dell'impianto

La progettazione esecutiva è stata eseguita dalla società Ballestra S.p.A. su know-how Monsanto. L'impianto è stato avviato nel 2002.

Descrizione del processo produttivo

L'impianto di acido solforico è costituito dalle seguenti unità:

Stoccaggio zolfo, combustione e conversione dell' SO_2 in SO_3

Lo zolfo fuso giunge in Stabilimento su apposite autocisterne coibentate e dotate di serpentini di riscaldamento (la temperatura di solidificazione dello zolfo è di circa 120 °C) e viene stoccato in due serbatoi di stoccaggio di circa 1000 T di capacità ciascuno. Da qui, lo zolfo liquido viene alimentato al forno zolfo in uno speciale bruciatore dove, in presenza di aria preventivamente essiccata in una torre essiccante, brucia producendo un gas avente un contenuto di SO_2 dell' 11.5% in volume a una temperatura di 1129 °C.

Essendo la temperatura dei gas troppo alta per essere mandati al reattore di conversione SO_2/SO_3 , il gas viene raffreddato fino a circa 420 °C in una caldaia di recupero calore. La caldaia è del tipo a tubi di fumo e il calore di combustione dello zolfo viene recuperato producendo vapore ad alta pressione.

Il gas di processo entra quindi nel 1° letto catalitico situato nella parte bassa del convertitore R 801, dove il gas SO_2 viene parzialmente convertito in SO_3 . Essendo la reazione esotermica, la temperatura del gas aumenta e il gas in uscita dal 1° letto viene raffreddato in un surriscaldatore dove il vapore saturo proveniente dalla caldaia viene surriscaldato a 412 °C circa. La conversione SO_2/SO_3 procede nel secondo letto, all'uscita del quale il gas viene raffreddato alla corretta temperatura in uno scambiatore gas/gas.

Il gas SO_2/SO_3 raggiunge quindi il 3° letto del convertitore: dopo l'attraversamento la maggior parte dell' SO_2 è convertita in SO_3 e il gas (dopo raffreddamento in un secondo scambiatore gas/gas e in un economizzatore) viene alimentato alla colonna di assorbimento interstadio, dove l' SO_3 è assorbita mediante circolazione di acido solforico.

L' SO_2 non convertita, proveniente dalla colonna di interstadio, viene quindi inviata al 4° letto catalitico del Reattore. Dal 4° letto il gas SO_3 è raffreddato in un economizzatore e quindi inviato alla colonna finale di assorbimento.

Dalla questa il gas, con contenuto massimo di 400 ppm SO_2 , viene evacuato in atmosfera, per mezzo di un camino, alla quota di 50 m.

Sistema di recupero calore primario

L'impianto recupera il calore di combustione dello zolfo e quello di conversione da SO_2 a SO_3 .

Il vapore condensato proveniente dall'unità di cogenerazione e l'acqua demineralizzata di reintegro, proveniente dall'apposito impianto di produzione, sono preriscaldati tramite scambio indiretto con l'acido solforico caldo, e quindi alimentati al degasatore.

Prima di arrivare in caldaia, l'acqua di alimento viene inviata agli economizzatori per essere preriscaldata e parzialmente vaporizzata.

Il vapore prodotto nella caldaia viene poi surriscaldato nel surriscaldatore e inviato all'unità di produzione energia elettrica.

E' previsto un blow-down continuo dalla caldaia per mantenere basso il contenuto di sali.

Essiccamento aria e assorbimento dell' SO_3

L'aria di processo deve essere essiccata prima del suo utilizzo nella combustione zolfo; l'essiccamento è realizzato in una torre essiccante nella quale l'acido solforico circola in controcorrente all'aria per rimuoverne l'umidità.

L'aria è alimentata all'impianto mediante una soffiante situata in uscita torre essiccante, mentre il filtro dell'aria è installato in ingresso alla torre essiccante.

Il gas SO_3 è assorbito nella torre interstadio e nella torre finale mediante circolazione di acido solforico.

L'acqua di reintegro è alimentata sotto controllo della concentrazione dell'acido solforico, mediante un conduttivimetro, al fine di avere un'alta accuratezza nella concentrazione dell'acido finale.

L'acido prodotto viene inviato, all'impianto di produzione acido fluoridrico o allo stoccaggio (previo raffreddamento).

Produzione Oleum

Parte del gas SO_3 destinato alla colonna di assorbimento interstadio viene inviata alla colonna oleum, dove viene investita, in controcorrente, da acido solforico. In questo modo,

l'SO₃ viene parzialmente assorbito dall'acido, dando luogo ad oleum che, senza stoccaggio intermedio, viene utilizzato per ottenere acido solforico alla concentrazione desiderata. I gas non assorbiti escono dalla testa della colonna e si riuniscono al gas di SO₃ in ingresso alla colonna interstadio.

Aspetti ambientali

Consumi

Risorse idriche

Il consumo di risorse idriche in questa fase consiste nell'utilizzo di acqua di processo e, così come riportato nella scheda B.2.1, nell'anno di riferimento 2006 risulta:

Fase di utilizzo	Tipo di utilizzo	Volume totale annuo m ³ (2006)
2 – Produzione acido solforico	Industriale di processo	19.320

Energia termica ed energia elettrica

In questa fase non si ha necessità di energia termica. In realtà l'esotermicità del processo di produzione di SO₂ (bruciando lo zolfo liquido in presenza d'aria) e del processo di conversione SO₂/SO₃(reattore catalitico), consentono un recupero termico attraverso vapore ad alta pressione quantificabile per l'anno 2006 come nella tabella di seguito. Il consumo energetico nell'anno di riferimento 2006, così come è riportato nella scheda B.4.1, risulta:

Energia termica consumata (MWh)	Energia elettrica consumata (MWh)
-	11.969

Combustibile

Il "combustibile" consumato è in realtà lo zolfo liquido, materia prima che viene bruciata per produrre l'SO₂ nella prima fase di produzione dell'acido solforico. L'utilizzo nel reparto viene riportato nella seguente tabella, come indicato nella scheda B.5.1 nell'anno di riferimento 2006.

Combustibile	% S	Consumo annuo (t)	PCI (kJ/kg)	Energia (MMJ)
Zolfo liquido	100	49.694	9.210	457.642

Materie prime

La materia prima, come appena descritto, è lo zolfo liquido proveniente dalla vicina raffineria Saras. Il consumo nell'anno 2006 è riportato nella seguente tabella, come indicato nella scheda B.1.1 allegata.

Descrizione	Stato fisico	Eventuali sostanze pericolose contenute		Consumo annuo (t)
		N° CAS	Denominazione	
Zolfo	Liquido	7704-34-9	Zolfo	49.694

Prodotti

Il prodotto è costituito acido solforico e nell'anno di riferimento 2006 la produzione è stata la seguente:

Descrizione	Stato fisico	Eventuali sostanze pericolose contenute		Produzione annua (t)
		N° CAS	Denominazione	
Acido solforico	Liquido	7664-93-9	Acido solforico	152.100

Emissioni

Aria

Le emissioni di tipo convogliato sono costituite dal gas finale di processo

Le emissioni puntuali vengono convogliate al camino E20 ed emesse alla quota di 50 m.

I parametri monitorati, sono mostrati nella scheda B7.1 e B.7.2

Acqua

In questa fase l'acqua di processo viene utilizzata solo come acqua di diluizione e di reintegro per il circuito acido. Non si ha emissione di nessun effluente liquido.

Rifiuti

In questa fase non si ha generazione di rifiuti

D.3 FASE 3: Produzione energia elettrica

Finalità dell'impianto/fase rilevante

Grazie al vapore ad alta pressione prodotto nel processo di produzione dell'acido solforico (Fase 2) in questa fase si produce energia elettrica destinata sia alla copertura del fabbisogno interno che alla vendita per la parte in eccedenza.

Capacità produttiva dell'impianto

La capacità di produzione dell'impianto è di 5 MW; la capacità annua massima è di 42.500 MWh/anno.

Storia dell'impianto

La progettazione esecutiva è stata eseguita dalla società Ballestra S.p.A. L'impianto è stato avviato nel 2002.

Descrizione del processo produttivo

Il vapore surriscaldato ad alta pressione (41 barg 400°C), prodotto in una caldaia grazie al calore di combustione dello zolfo e all'esotermicità dei processi di conversione da SO₂ a SO₃ ed assorbimento SO₃, viene alimentato ad una turbina multistadio a condensazione dove, tramite un alternatore, viene prodotta energia elettrica.

Parte del vapore parzialmente degradato viene prelevato dalla turbina come vapore a bassa pressione e inviato a tutto l'impianto. Tale prelievo consente di coprire l'intero fabbisogno dello stabilimento, per cui l'impianto di produzione del vapore ausiliario viene utilizzato solo qualora tale fornitura venga meno.

Turbina e alternatore sono parti integranti di un gruppo package turbogeneratore, che comprende anche il condensatore del vapore e il gruppo vuoto necessario a realizzare l'opportuno grado di vuoto nel condensatore.

Il sistema produce energia elettrica a 6000 V, destinata ad alimentare le utenze interne di tali caratteristiche o ad essere trasformata a 380 V per alimentare le altre utenze dello Stabilimento. Le eccedenze vengono trasformate a 15000 V per essere ceduta all'esterno attraverso la rete Enel.

L'acqua di raffreddamento utilizzata nel condensatore viene inviata a delle torri evaporative dove viene raffreddata per vaporizzazione.

Il reintegro dovuto alle perdite per vaporizzazione e spurgo è realizzato mediante prelievo dal serbatoio dell'acqua di processo.

Per la preparazione dell'acqua demineralizzata per l'alimentazione della caldaia è presente un gruppo demineralizzatore composto da due colonne anioniche/cationiche.

La rigenerazione avviene con soluzioni di HCl e NaOH, opportunamente dosate in modo da avere un effluente neutro.

L'acqua demineralizzata viene stoccata in un serbatoio e quindi alimentata al degasatore in cui, tramite l'invio di una parte del vapore a bassa pressione spillato dalla turbina, viene ridotto il contenuto di ossigeno nell'acqua di alimentazione alla caldaia.

Aspetti ambientali

Consumi

Risorse idriche

Il consumo di risorse idriche in questa fase è limitato all'utilizzo di acqua di raffreddamento e, così come riportato nella scheda B.2.1, nell'anno di riferimento 2006 risulta:

Fase di utilizzo	Tipo di utilizzo	Volume totale annuo m ³ (2006)
3 – Produzione energia elettrica	Industriale di processo	15.120
3 – Produzione energia elettrica	Industriale di raffreddamento	260.400

Energia termica ed energia elettrica

La produzione di energia elettrica nell'anno di riferimento 2006, così come è riportato nella scheda B.3.1, risulta:

Fase	Energia elettrica prodotta (MWh)
3 – Produzione energia elettrica	38.164,4

Combustibile

In questa fase non viene utilizzato nessun tipo di combustibile, ma solo il vapore ad alta pressione prodotto nella caldaia presente nell'impianto dell'acido solforico.

Materie prime

La materia prima di questa fase è il vapore surriscaldato ad alta pressione (41 barg 400°C) prodotto nell'impianto di produzione dell'acido solforico. L'utilizzo nell'anno 2006 è riportato nella seguente tabella, come indicato nella scheda B.1.1 allegata.

Descrizione	Stato fisico	Temperatura (°C)	Pressione (barg)	Consumo annuo (t)
Vapore ad Alta Pressione	Vapore	400	41	183.103

Prodotti

Il prodotto di questa fase è costituito dall'energia elettrica prodotta precedentemente indicata. Si può tuttavia indicare anche la produzione di vapore a bassa pressione, utilities prodotta in questa fase; grazie ad uno spillamento in turbina; che sopperisce all'intero fabbisogno di vapore dell'impianto.

Descrizione	Stato fisico	Temperatura (°C)	Pressione (barg)	Consumo annuo (t)
Vapore a Bassa Pressione	Vapore	160	5	14.280
Vapore a Bassa Pressione	Vapore	119	1	9.190

Emissioni

Aria

In questa fase non viene rilasciata nessun tipo di emissione, ne di tipo convogliato ne di tipo fuggitivo.

Acqua

In questa fase non c'è utilizzo di acqua di processo, ma solo dell'acqua di raffreddamento già indicata nel consumo di risorse idriche. Tale acqua viene quindi inviata alle torri di raffreddamento per smaltire il calore in eccedenza e poter essere successivamente riutilizzata.

Rifiuti

Questa fase non comporta generazione di rifiuti

D.4 FASE 4: Impianto di produzione acido fluoridrico

Finalità dell'impianto/fase rilevante

In questa fase si produce acido fluoridrico, intermedio di processo indispensabile per la produzione del fluoruro d'alluminio e della criolite sintetica. L'acido fluoridrico viene prodotto utilizzando acido solforico e fluoruro di calcio.

Capacità produttiva dell'impianto

La capacità giornaliera massima di produzione dell'impianto è di 184 ton/g; la capacità annua massima è di 65.000 ton/anno.

Storia dell'impianto

L'impianto dell'acido fluoridrico è nato secondo il modello di produzione della società tedesca Bayer. L'impianto è presente nello stabilimento fin dal momento del primo avviamento.

Descrizione del processo produttivo

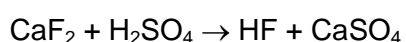
Il processo di generazione dell'acido fluoridrico consiste nella trasformazione di fluorite essiccata (97-98% CaF₂) e acido solforico liquido (min 98.5% H₂SO₄) in acido fluoridrico gassoso, in un forno rotativo cilindrico, con produzione di gesso come sottoprodotto allo stato solido. Essendo il processo endotermico, è richiesto un apporto di calore dell'esterno da fornire tramite fumi di combustione che circolano nella camicia del generatore.

Attualmente tale fase viene realizzata in quattro linee di generazione in parallelo costruttivamente identiche. È in fase di progettazione esecutiva la realizzazione di una quinta linea di generazione, più grande e moderna, ma sostanzialmente analoga a quelle esistenti.

Le emissioni dell'impianto sono gli scarichi emessi dal camino dei fumi esausti, da quello della torre di lavaggio finale e da quello dello scrubber di depolverazione del gesso.

La descrizione seguente verrà riferita ad un'unica linea di generazione, essendo le linee, come già detto, costruttivamente identiche.

La fluorite stoccata nel silo che alimenta la linea viene pesata e alimentata al generatore insieme all'acido solforico tramite un sistema a doppia coclea. L'acido fluoridrico in fase gas viene prodotto mediante la reazione:



che dà luogo alla formazione di solfato di calcio come sottoprodotto, in forma solida polverulenta.

Il calore necessario alla reazione di generazione HF viene prodotto bruciando olio combustibile denso BTZ nell'apposita camera di combustione. Il gas caldo generato, che raggiunge una temperatura compresa tra i 700 – 750°C dopo opportune diluizioni con fumi esausti recuperati, viene distribuito alle camicie del generatore tramite una serie di collettori secondari che si staccano da uno principale. Dopo aver scambiato il calore necessario alla reazione, i fumi escono a circa 400 – 450°C attraverso altrettanti collettori (uguali a quelli in ingresso) anch'essi collegati ad un collettore principale.

Il gas esausto viene ricircolato da un ventilatore in parte in camera di deviazione e in parte in camera di combustione mentre la restante quota viene inviata al camino ed emessa in atmosfera.

Il gas HF generato può essere prelevato dal generatore sia dalla testa (lato alimentazione) che dalla coda (lato scarico). Tale soluzione, messa in atto solo da Fluorsid, garantisce condizioni di sicurezza anche in caso di eventuale ostruzione del tubo di scarico del gas di reazione dovuta al depositarsi di masse non reagite e impurezze trasportate dal gas stesso.

Il gas HF lascia il generatore rotativo in aspirazione, ad una temperatura compresa tra i 110 - 160°C, e può venire inviato al reattore per la produzione di AlF_3 oppure alla sezione di assorbimento della linea di generazione. La sezione di assorbimento può consentire la produzione di acido fluoridrico in soluzione acquosa con una concentrazione di acido fino al 70%.

L'assorbimento dell'HF generato è gestito mediante tre colonne, con una quarta colonna con lavaggio a soda, il cui compito è il sicuro soddisfacimento dei limiti di legge per quanto riguarda le emissioni.

La prima colonna è in grado assorbire circa il 90% dell'HF generato dalla linea in condizioni di carico massimo. Lo scarico della colonna, va a finire in un serbatoio che funziona esso stesso come guardia idraulica. Da qui la soluzione acida viene inviata ad uno scambiatore di calore e quindi, previa regolazione della portata e della temperatura, al distributore della colonna.

Quanto assorbito viene trasferito, mantenendo costante il livello del serbatoio stesso.

L'acqua per l'assorbimento dell'acido, mediante pompe di rilancio in linea, viene inviata con la necessaria pressione in testa alla terza colonna, il cui scarico alimenta il distributore della seconda. Queste due colonne in polipropilene completano l'assorbimento dell'HF. Infine il gas viene inviato nella quarta ed ultima colonna nella cui soluzione di lavaggio è presente soda per abbattere l'eventuale acidità residua. Quest'ultima è munita di meshpad per evitare l'eventuale trascinarsi di goccioline della soluzione di lavaggio.

La soluzione di lavaggio della quarta colonna viene scaricata in un secondo serbatoio ricircolata alla colonna stessa tramite pompe.

Tutta la linea è tenuta in aspirazione da un ventilatore di coda.

Per quanto riguarda il solfato di calcio, ulteriore prodotto della reazione di generazione HF, questo viene scaricato tramite uno stramazzone dal lato coda del forno. Da qui viene ripreso tramite delle coclee e quindi neutralizzato con calce. Il solfato di calcio neutralizzato viene inviato ai silos di reparto e da qui al reparto di trattamento gesso.

Nel sistema di scarico del gesso è collocato uno scrubber di abbattimento polveri.

La presenza di un gruppo elettrogeno dedicato, a cui sono collegati il ventilatore di coda, le pompe di riciclo delle colonne e la sezione di assorbimento finale, consente di mettere in condizioni di sicurezza l'impianto anche in caso di mancanza dell'energia elettrica.

Aspetti ambientali

Consumi

Risorse idriche

Il consumo di risorse idriche in questa fase è dovuto all'utilizzo di acqua di processo per quanto riguarda l'assorbimento e la purificazione del gas finale, all'utilizzo di acqua di raffreddamento negli scambiatori di calore, a ad esigenze varie di servizio (flussaggio pompe, guardie idrauliche etc). Così come riportato nella scheda B.2.1, nell'anno di riferimento 2006 risulta:

Fase di utilizzo	Tipo di utilizzo	Volume totale annuo m ³ (2006)
4 - Produzione acido fluoridrico	Industriale di processo	64.000
4 - Produzione acido fluoridrico	Industriale di raffreddamento	8.000
4 - Produzione acido fluoridrico	Vario di servizio	40.000

Energia termica ed energia elettrica

Il consumo energetico nell'anno di riferimento 2006, così come è riportato nella scheda B.4.1, risulta:

Energia termica consumata (MWh)	Energia elettrica consumata (MWh)
84.690	7.307

Combustibile

Il combustibile consumato nel reparto viene riportato nella seguente tabella, come indicato nella scheda B.5.1 nell'anno di riferimento 2006.

Combustibile	% S	Consumo annuo (t)	PCI (kJ/kg)	Energia (MMJ)
Olio combustibile BTZ	< 1	7.587	40.128	304,451

Materie prime

Le materie prime sono la fluorite e l'acido solforico. Il consumo nell'anno 2006 è riportato nella seguente tabella, come indicato nella scheda B.1.1 allegata.

Descrizione	Stato fisico	Eventuali sostanze pericolose contenute		Consumo annuo (t)
		N° CAS	Denominazione	
Fluorite	Solido	7789-93-9	Fluoruro di calcio	111.000
Acido solforico	Liquido	7664-93-9	Acido solforico	139.000
Idrossido di calcio	Solido	1305-62-0	Idrossido di calcio	4.000

Prodotti

Il prodotto è costituito da acido fluoridrico avente le seguenti caratteristiche:

Descrizione	Stato fisico	Eventuali sostanze pericolose contenute		Produzione annua (t)
		N° CAS	Denominazione	
Acido fluoridrico	Gas/Soluz(40%)	7664-39-3	Acido fluoridrico	50.876

Emissioni

Aria

Le emissioni di tipo convogliato derivano dallo scarico degli off-gas previamente depolverati, lavati e neutralizzati, mentre non si hanno emissioni fugitive.

Le emissioni puntuali vengono convogliate ai camini E2, E3, E4, E5, E12, E13.

I parametri monitorati sono riportati nella scheda B7.1. e B.7.2

Acqua

In questa fase l'acqua di processo viene utilizzata solo nello scrubber per l'abbattimento delle polveri del gesso, nelle colonne di assorbimento per produrre la soluzione di HF e nelle colonne di lavaggio per purificare il gas finale. Tutto l'effluente liquido, ad eccezione delle condense solforiche, viene convogliato al pozzetto di raccolta comune e inviato al trattamento acque. Le condense, visto l'elevato contenuto di acidità, vengono inviate

direttamente al trattamento acque dove subiscono un trattamento iniziale di neutralizzazione prima di essere trattate unitamente al resto.

Rifiuti

In questa fase non sussiste generazione di rifiuti

D.5 FASE 5: Impianto di produzione fluoruro d'alluminio

Finalità dell'impianto/fase rilevante

Questa fase realizza la produzione di fluoruro d'alluminio, a partire da acido fluoridrico gassoso e idrato d'alluminio. Il fluoruro d'alluminio rappresenta il prodotto di maggiore importanza all'interno delle produzioni Fluorsid.

Capacità produttiva dell'impianto

La massima capacità di produzione giornaliera dell'impianto è di 210 t/g, la capacità annua massima è di 70.000 t/anno.

Storia dell'impianto

L'impianto del fluoruro d'alluminio è stato rilevato dalla società ICIB di Treviglio(BG) (che a sua volta lo rilevò da Montedison) negli anni '80 ed è stato progettato dalla società tedesca Lurgi.

Descrizione del processo produttivo

Il Fluoruro d'alluminio viene prodotto a partire da idrato d'alluminio e acido fluoridrico in fase gas. La reazione attualmente viene condotta in tre reattori a singolo letto fluido che utilizzano la tecnologia Lurgi. Il processo si compone delle seguenti fasi:

Essiccamento/attivazione dell'idrato d'alluminio

L'allumina, o idrato di allumina $Al(OH)_3$, all'atto dell'acquisto ha una umidità oscillante fra il 3 e l'8 %, ragione per cui prima di essere impiegata per la produzione di fluoruro di alluminio, è necessario essiccarla.

Il trattamento termico (diretto) cui viene sottoposta è più spinto, perché, oltre alla evaporazione dell'acqua di imbibizione (umidità libera), bisogna rimuovere anche parte dell'acqua di idratazione, al fine di ottenere un aumento della superficie specifica delle particelle, in modo che queste, siano più facilmente attaccabili dall'acido fluoridrico.

Il processo di essiccamento si svolge come così di seguito:

L'allumina umida, viene prelevata dal capannone di stoccaggio e caricata per mezzo di pala meccanica in una tramoggia, dalla quale viene estratta e trasferita in una tramoggia di servizio in quota, per mezzo di una serie di redler

Da qui l'allumina destinata alla produzione di fluoruro, grazie ad un nastro pesatore e a una doppia coclea, va a finire dentro un flash-dryer (venturi);

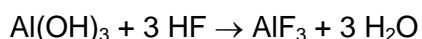
All'interno del venturi viene investita da una corrente di fumi caldi (generati in una apposita camera di combustione dove si fa bruciare olio combustibile denso (B.T.Z.) con aria), i quali, essendo ad una temperatura di 900-1000°C, provocano una completa essiccazione e una parziale disidratazione dell'Al(OH)₃, il titolo, espresso in Al₂O₃, passa dal 65,38% al 70 ÷ 72%, con conseguente aumento della superficie specifica sino a 280 mq/gr circa.

La corrente gassosa, trascinando con se l'allumina, entra in un ciclone dove avviene una prima separazione solido - gas: il solido si scarica dal fondo e va a finire dentro uno scambiatore di calore di tipo indiretto; i gas uscendo dall'alto del ciclone principale vengono convogliati all'interno di una coppia di cicloni al fine di captarne le polveri residue e prima di essere scaricati all'atmosfera vengono lavati con un lavatore ad umido, tipo Wiegand.

Il solido così trattato costituisce la "allumina attivata", idonea per la produzione di fluoruro di alluminio;

Reazione per la produzione del fluoruro

Il fluoruro di alluminio viene prodotto per fluorurazione diretta dell'allumina (precedentemente attivata per aumentarne la reattività) ad opera dell'acido fluoridrico, giusta la reazione:



che ha luogo, all'interno di un reattore cilindrico statico, ad asse verticale, secondo un processo che può essere denominato a "letto fluido".

Una volta che è stata innescata la reazione si autosostiene grazie alla sua esotermicità, e la temperatura del sistema si stabilizza sui 550°C.

Il fluoruro così prodotto viene scaricato continuamente dal reattore, per mezzo di una valvola, la cui apertura e chiusura è regolata in funzione dell'altezza del "letto", e raffreddato all'interno di uno scambiatore, prima di essere inviato per trasporto pneumatico al silo del reparto confezionamento.

Purificazione del gas effluente

La corrente gassosa costituita da vapore acqueo, aria, incondensabili e acido fluoridrico, lascia il reattore dalla testa ed attraversa una batteria di cicloni, al fine di captarne le polveri che l'accompagnano. Un sistema di queching provvede alla condensazione e raffreddamento della maggior parte del vapore d'acqua che si genera dalla reazione e dell'acido fluoridrico in eccesso. Due successive colonne di assorbimento provvedono al recupero della maggior parte dell'acido, e una terza colonna a circuito aperto completa la rimozione dell'acido fluoridrico. Una quarta colonna provvede al lavaggio finale degli off-gas con soluzione alcalina di soda per fissare l'anidride solforosa che può formarsi all'interno del

generatore. La soluzione di acido fluoridrico recuperato al 10 ÷ 25%, le cosiddette “code”, vengono destinate alla produzione di criolite sintetica.

Tutto il sistema è tenuto sotto vuoto grazie all'azione di un eiettore ad aria compressa.

Aspetti ambientali

Consumi

Risorse idriche

Il consumo di risorse idriche in questa fase è dovuto all'utilizzo di acqua di processo per quanto riguarda l'assorbimento e la purificazione del gas finale, e nell'utilizzo di acqua di raffreddamento negli scambiatori di calore. Così come riportato nella scheda B.2.1, nell'anno di riferimento 2006 risulta:

Fase di utilizzo	Tipo di utilizzo	Volume totale annuo m ³ (2006)
5 - Produzione Fluoruro d'alluminio	Industriale di processo	56.000
5 - Produzione Fluoruro d'alluminio	Industriale di raffreddamento	64.000
5 - Produzione Fluoruro d'alluminio	Varie di servizio	80.000

Energia termica ed energia elettrica

Il consumo energetico nell'anno di riferimento 2006, così come è riportato nella scheda B.4.1, risulta:

Energia termica consumata (MWh)	Energia elettrica consumata (MWh)
19.189	7.717

Combustibile

Il combustibile consumato nel reparto viene riportato nella seguente tabella, come indicato nella scheda B.5.1 nell'anno di riferimento 2006.

Combustibile	% S	Consumo annuo (t)	PCI (kJ/kg)	Energia (MMJ)
Olio combustibile BTZ	< 1	1.719	40.128	68.980
GPL (solo start up)	-	8	88.000	704*10 ⁻⁶

Materie prime

Le materie prime sono l'idrato d'alluminio e l'acido fluoridrico gassoso. Il consumo nell'anno 2006 è riportato nella seguente tabella, come indicato nella scheda B.1.1 allegata.

Descrizione	Stato fisico	Eventuali sostanze pericolose contenute		Consumo annuo (t)
		N° CAS	Denominazione	
Idrato d'alluminio	Solido	21645-51-2	Idrato d'alluminio	58.843
Acido fluoridrico	Gassoso	7664-39-3	Acido fluoridrico	39.625

Prodotti

Il prodotto è costituito da fluoruro d'alluminio avente le seguenti caratteristiche:

Descrizione	Stato fisico	Eventuali sostanze pericolose contenute		Produzione annua (t)
		N° CAS	Denominazione	
Fluoruro d'alluminio	Solido	-	-	58.970

Emissioni

Aria

Le emissioni di tipo convogliato derivano dallo scarico degli off-gas previamente depolverati, lavati e neutralizzati, mentre non si hanno emissioni fuggitive.

Le emissioni puntuali vengono convogliate ai camini E9 E10 E11.

I parametri monitorati sono riportati nella scheda B7.1. e B.7.2

Acqua

In questa fase l'acqua di processo viene utilizzata nello scrubber per effettuare un lavaggio del gas esausto utilizzato per l'essiccamento/attivazione dell'allumina, nei processi di recupero dell'HF di coda e nel lavaggio finale del gas. L'effluente liquido viene convogliato interamente al pozzetto di raccolta acque e da qui ripreso e inviato al reparto di trattamento acque.

Rifiuti

In questa fase non sussiste generazione di rifiuti

D.6 FASE 6: Impianto di produzione criolite sintetica

Finalità dell'impianto/fase rilevante

In questo impianto si produce criolite sintetica utilizzando acido fluoridrico in soluzione acquosa, idrato d'alluminio e cloruro di sodio.

Capacità produttiva dell'impianto

La capacità giornaliera massima di produzione dell'impianto è di 84 ton/g; la capacità annua massima è di 30.000 ton/anno.

Storia dell'impianto

L'impianto di produzione della criolite è presente in Fluorsid fin dall'avvio dello stabilimento.

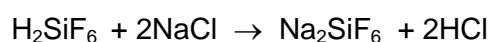
Descrizione del processo produttivo

La criolite sintetica viene prodotta utilizzando acido fluoridrico in soluzione acquosa, idrato d'alluminio e cloruro di sodio.

L'acido fluoridrico utilizzato in questa fase è composto in parte dall'HF greggio proveniente dal circuito di assorbimento dell'impianto di produzione dell'HF (Fase 4 in cui si produce una soluzione acquosa con una concentrazione di acido del 40%), in parte dall'acido residuo del processo di fluorurazione per la produzione di AlF_3 , (le cosiddette "code" con una concentrazione di HF variabile del 10-25%).

Entrambe le soluzioni di acido fluoridrico contengono silice sotto forma di acido fluosilicico (H_2SiF_6), motivo per cui prima di essere impiegato nella produzione di criolite, l'acido deve essere depurato. La silice è infatti un composto indesiderato per gli acquirenti di criolite.

L'abbattimento dell'acido fluosilicico avviene ad opera del cloruro di sodio (NaCl), previamente sciolto in acqua, secondo la reazione:



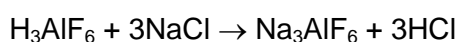
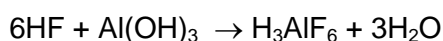
Per effettuare la depurazione l'acido fluoridrico e il cloruro di sodio in soluzione vengono inviate dentro una apparecchiatura, dove ha luogo la reazione fra l'acido fluosilicico (H_2SiF_6) ed il sale (NaCl), con formazione di fluosilicato di sodio (Na_2SiF_6) che precipita allo stato solido sul fondo della su menzionata apparecchiatura.

In realtà quest'ultima funge anche da decantatore, cosicché dall'alto sfiora una soluzione di acido fluoridrico depurata e chiarificata pronta per la produzione di criolite.

Dal fondo del decantatore viene continuamente rimosso il solido, che per una più netta separazione dal liquido si invia ad un filtro a vuoto.

Il filtrato, composto essenzialmente da fluosilicato di sodio, viene inviato all'impianto trattamento acque dove grazie al cloruro di calcio, abbondantemente presente nelle acque reflue di processo, viene trasformato in silice; mentre la soluzione di HF filtrata viene continuamente ricircolata al decantatore.

La criolite sintetica viene prodotta facendo reagire l'acido fluoridrico depurato, l'allumina e il cloruro di sodio secondo le seguenti reazioni:



In pratica nella prima fase si fa reagire l'acido fluoridrico con allumina ottenendo l'acido fluoroalluminico; nella seconda l'acido fluoroalluminico reagisce con il cloruro di sodio dando luogo alla criolite.

La prima reazione avviene in una apparecchiatura detta "solutore"; la seconda in un cosiddetto "reattore a velo".

Da qui la sospensione viene pompata ai filtri a vuoto, grazie ai quali buona parte della fase liquida viene eliminata consentendo di ottenere un filtrato contenente ancora il 50% di liquido di imbibizione.

Il filtrato così ottenuto viene inviato in uno spappolatore, all'interno del quale si procede alla neutralizzazione con idrato di sodio, e successivamente alla centrifugazione.

Tale operazione produce una polpa di criolite avente una umidità pari al 30-35%, che costituisce l'alimentazione del calcinatore. All'interno di questo apparecchio cilindrico rotante, la massa della criolite scorre in controcorrente ad una corrente di fumi caldi generati, a seguito della combustione con aria di olio combustibile denso, in una apposita camera di combustione.

Alla fine della fase di calcinazione abbiamo un prodotto con una umidità residua trascurabile, che prima di essere inviato al reparto confezionamento deve essere raffreddato, operazione che viene effettuata per mezzo di un raffreddatore cilindrico rotante ad asse orizzontale.

I fumi esausti uscenti dal calcinatore vengono depolverati in uno scrubber prima di essere rilasciati in atmosfera.

Aspetti ambientali

Consumi

Risorse idriche

Il consumo di risorse idriche in questa fase è dovuto all'utilizzo di acqua di processo per la soluzione del cloruro di sodio, negli scrubber e nei trattamenti di decantazione filtrazione e centrifugazione. È necessaria acqua anche per esigenze varie di servizio (flussaggio pompe, guardie idrauliche etc). Così come riportato nella scheda B.2.1, nell'anno di riferimento 2006 risulta:

Fase di utilizzo	Tipo di utilizzo	Volume totale annuo m³ (2006)
6 - Produzione criolite sintetica	Industriale di processo	360.000
6 - Produzione criolite sintetica	Vario di servizio	8.000

Energia termica ed energia elettrica

Il consumo energetico nell'anno di riferimento 2006, così come è riportato nella scheda B.4.1, risulta:

Energia termica consumata (MWh)	Energia elettrica consumata (MWh)
33.000	5.100

Combustibile

Il combustibile consumato nel reparto viene riportato nella seguente tabella, come indicato nella scheda B.5.1 nell'anno di riferimento 2006.

Combustibile	% S	Consumo annuo (t)	PCI (kJ/kg)	Energia (MMJ)
Olio combustibile BTZ	< 1	2.953	40.128	118,497

Materie prime

Le materie prime sono l'acido fluoridrico in soluzione acquosa, l'idrato d'allumina e il cloruro di sodio in soluzione al 25%. Il consumo nell'anno 2006 è riportato nella seguente tabella, come indicato nella scheda B.1.1 allegata.

Descrizione	Stato fisico	Eventuali sostanze pericolose contenute		Consumo annuo (t)
		N° CAS	Denominazione	
Acido fluoridrico	Soluzione	7664-93-9-	Acido fluoridrico -	11.122
Cloruro di sodio	Solido	7647-14-5	Cloruro di sodio	6.842
Idrato di alluminio	Solido	21645-51-2	Idrato d'alluminio	21.256

Prodotti

Il prodotto è costituito da acido fluoridrico avente le seguenti caratteristiche:

Descrizione	Stato fisico	Eventuali sostanze pericolose contenute		Produzione annua (t)
		N° CAS	Denominazione	
Criolite sintetica	Solido	15096-52-3	Criolite sintetica	16.560

Emissioni

Aria

Le emissioni di tipo convogliato derivano dallo scarico degli off-gas previamente neutralizzati e depolverati negli scrubber.

Le emissioni puntuali vengono convogliate ai camini E7, E8.

I parametri monitorati sono mostrati nella seguente tabella, come riportato nella scheda B7.1. e B.7.2

Acqua

In questa fase l'acqua di processo viene utilizzata per disciogliere il cloruro di sodio, negli scrubber, nei filtri e nelle centrifughe. L'effluente liquido proveniente dalla decantazione, contenente acidità in particolare sotto forma di acido cloridrico e acido fluoridrico, viene inviato direttamente al reparto di trattamento acque dove subisce una prima neutralizzazione prima di essere trattato unitamente al resto. Gli altri effluenti liquidi, a basso contenuto di acidità, vengono convogliati al pozzetto di raccolta comune e poi ripresi e trattati in seguito.

Rifiuti

In questa fase non sussiste generazione di rifiuti

D.7 FASE 7: Impianto di trattamento solfato di calcio

Finalità dell'impianto/fase rilevante

In questo impianto si tratta il solfato di calcio per renderlo idoneo alla commercializzazione sotto forma di anidrite macinata (utilizzata nel settore edile), o di gesso granulato, utilizzato nelle cementerie per il settaggio del tempo di presa del cemento.

Capacità produttiva dell'impianto

La capacità giornaliera massima di produzione dell'impianto è di 720 ton/g; la capacità annua massima è di 240.000 ton/anno.

Storia dell'impianto

Gli impianti di granulazione e macinazione del solfato di calcio sono stati avviati negli anni '90 e costruiti con know-how interno.

Descrizione del processo produttivo

Il solfato di calcio (CaSO_4), che si forma durante la reazione fra la fluorite e l'acido solforico, viene reso alcalino con calce $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dosata in misura superiore a quella stechiometricamente necessaria a neutralizzare l'acido solforico residuo.

Il prodotto polverulento, di colore bianco-grigiastro, contenente un eccesso di calce idrata pari allo 0,1 ÷ 2% viene quindi inviato al reparto di trattamento per renderlo idoneo alla commercializzazione

Dette lavorazioni possono essere di due tipi.

Macinazione

Questa operazione rende idoneo il prodotto nell'edilizia, per pavimenti o preconfezionati per intonaci.

Il solfato di calcio viene estratto da un silo di servizio ed alimentato, regolandone la portata, ad un mulino centrifugo a pioli. Il prodotto, così finemente macinato, commercializzato come anidrite, viene trasferito in un silo di stoccaggio da cui viene ripreso per la vendita allo stato sfuso o in sacconi da 1500 kg.

Granulazione

Il solfato di calcio, stoccato in un secondo silo di servizio, viene estratto e, per mezzo di un elevatore a dei trasportatori redler, alimentato a due piatti granulatori.

All'interno di queste due apparecchiature, grazie al continuo apporto d'acqua e al movimento rotativo dei piatti granulati, il solfato di calcio si idrata formando granuli di gesso che vengono infine inviati al capannone di stoccaggio mediante nastri trasportatori. Da qui il gesso granulato viene ripreso per la vendita allo stato sfuso.

Aspetti ambientali

Consumi

Risorse idriche

Il consumo di risorse idriche in questa fase è dovuto all'utilizzo di acqua di processo per la granulazione. Così come riportato nella scheda B.2.1, nell'anno di riferimento 2006 risulta:

Fase di utilizzo	Tipo di utilizzo	Volume totale annuo m ³ (2006)
7 – Produzione gesso granulato	Industriale di processo	15.000

Energia termica ed energia elettrica

Il consumo energetico in questa fase consiste solo nell'utilizzo di energia elettrica, e nell'anno di riferimento 2006, così come è riportato nella scheda B.4.1, risulta:

Energia termica consumata (MWh)	Energia elettrica consumata (MWh)
-	1.310

Materie prime

La materia prime è costituita dal solfato di calcio ottenuto come sottoprodotto nel processo di produzione dell'acido fluoridrico. Il consumo nell'anno 2006 è riportato nella seguente tabella, come indicato nella scheda B.1.1 allegata.

Descrizione	Stato fisico	Eventuali sostanze pericolose contenute		Consumo annuo (t)
		N° CAS	Denominazione	
Solfato di calcio	Solido	7778-18-9	Solfato di calcio	193.328

Prodotti

Il prodotto è costituito da anidrite macinata e da gesso granulato secondo le quantità indicate di seguito (anno 2006):

Descrizione	Stato fisico	Eventuali sostanze pericolose contenute		Produzione annua (t)
		N° CAS	Denominazione	
Anidrite macinata	Solido	7778-18-9	Solfato di calcio	50.580
Gesso granulato	Solido	7778-18-9	Solfato di calcio	142.748

Emissioni

Aria

Le emissioni di tipo convogliato derivano dallo scarico dello scrubber collegato ai granulatori per limitare la polverosità e dal filtro associato ai mulini di macinazione. Le emissioni puntuali vengono convogliate ai camini E14 ed E21.

I parametri monitorati sono riportati nelle schede B7.1. e B.7.2

Acqua

In questa fase l'acqua di processo viene utilizzata per la granulazione del gesso (nessun effluente liquido in questa fase) e nello scrubber di abbattimento polveri. L'effluente liquido dello scrubber, contenente limitate quantità di solfato di calcio, viene convogliato al pozzetto di raccolta comune.

Rifiuti

In questa fase non sussiste generazione di rifiuti

D.8 FASE 8: Stoccaggio e confezionamento fluoruro e criolite

Finalità dell'impianto/fase rilevante

Fluoruro di alluminio e criolite sintetica, che costituiscono i prodotti principali della attività produttiva della Fluorsid S.p.A., vengono commercializzati per più del 90% su mercati esteri, e devono pertanto essere confezionati in sacchi di dimensioni e capacità diverse a seconda delle esigenze dei clienti.

Descrizione della fase rilevante

I prodotti finiti che escono dagli impianti di produzione raggiungono il reparto di confezionamento secondo differenti modalità: a mezzo di trasporto pneumatico il fluoruro di alluminio, ed a mezzo trasportatori chiusi tipo "redler" ed elevatori la criolite.

Due capienti sili (400 m³) ciascuno sono posizionati all'esterno dei capannoni di confezionamento e stoccaggio.

Con appropriati sistemi di trasporto i prodotti raggiungono le insaccatrici automatiche che predeterminano il peso del prodotto e lo introducono all'interno di sacchi di carta politenata multi strato, opportunamente predisposti per il riempimento da un apposito macchinario. Prima dello scarico sul nastro che lo trasporta alle fasi successive il sacco viene saldato tramite ultrasuoni.

Le confezioni abitualmente richieste sono costituite da sacchi da 15, 25 e 50 kg cad.

Il sacco chiuso viene inviato ad un impianto di pallettizzazione costituito da due linee distinte per fluoruro e criolite. Qui viene composta la catasta dei sacchi su pedana in legno secondo vari standard di peso. Una successiva apparecchiatura provvede ad avvolgere attorno al pallet, strati di film di polietilene che conferiscono all'unità di carico la robustezza necessaria al trasporto.

L'impianto di criolite è dotato di due insaccatrici mentre all'impianto di confezionamento del fluoruro di alluminio è montata una sola insaccatrice in quanto il 70% del prodotto viene commercializzato in big-bags da 1000 o 1500 kg.

Questi sacconi sono costruiti in robusta rafia di polietilene laminata all'interno, e completi di bocche di carico e scarico.

Il loro confezionamento viene effettuato da apposita macchina riempitrice: durante le fasi di riempimento, un dispositivo tiene in aspirazione il sacco convogliando le polveri ad un filtro centralizzato a tessuto lavato completo di tramoggia per il recupero.

Anche le insaccatrici automatiche che provvedono a confezionare i sacchi carta sono collegate ad un sistema di aspirazione che confluisce le polveri ad un filtro a tessuto lavato. Il

prodotto confezionato, diviso in lotti da 100 o 150 ton, viene quindi immagazzinato all'interno del capannone in cui è pronto per la vendita.

D.9 FASE 9: Trattamento acque e produzione di fluorite sintetica

Finalità dell'impianto/fase rilevante

Tutte le acque di scarico degli impianti , prima di essere inviate all'impianto consortile della Zona Industriale (CASIC) subiscono un trattamento in un impianto di depurazione del tipo chimico-fisico che consente anche il recupero di fluorite sintetica, sottoprodotto di questa fase.

Capacità produttiva dell'impianto

L'impianto di trattamento acque può trattare fino ad un massimo di 250 m³/h, ovvero oltre 2 milioni di m³/anno. Inoltre la sezione di filtrazione ha una capacità oraria massima di produzione di fluorite sintetica di 3.53 ton/h; mentre la capacità annua massima è di 30.000 ton/anno.

Storia dell'impianto

L'impianto è stato costruito dalla società Dorr-Oliver

Descrizione del processo produttivo

Nell'impianto di trattamento acque si trattano separatamente gli effluenti ad alto contenuto di acidità rispetto agli effluenti a grado di acidità non eccessivamente elevato (i quali confluiscono in un pozzetto di raccolta comune). [Vedi lo schema allegato]

Il ciclo si compone di due sezioni di pretrattamento che ricevono le soluzioni più concentrate in termini di acidi.

La prima sezione tratta le acque madri di criolite, ad alto contenuto di HCl e HF, (fase n° 6), con calcare in granuli in "digestori" costruiti in acciaio ebanitato. Qui confluisce anche la sospensione di fluosilicato di sodio che in presenza del cloruro di calcio formatosi dalla reazione principale, si decompone dando luogo a formazione di fluoruro di calcio e silice, entrambi insolubili.

La seconda sezione tratta le condense ricche di acido solforico in reattori, pure in acciaio ebanitato e muniti di agitatore, con carbonato di calcio micronizzato.

Da entrambi questi trattamenti esce una sospensione a pH 3-4, che viene inviata ad una successiva neutralizzazione con idrato di calcio in due vasche di calcestruzzo munite di agitatore. In queste vasche vengono anche convogliate anche tutte le altre acque di scarico dei processi, previamente confluite nel pozzetto di raccolta comune.

La sospensione così neutralizzata, contenente i sali insolubili precipitati, viene inviata ad un chiarificatore Dorr del diametro di 26 m, previa additivazione di polielettrolita per favorire la decantazione. Le acque di sfioro, a pH 7-8, vengono inviate all'impianto Consortile.

Il processo è continuo ed è gestito da sala di controllo con DCS.

Il solido ispessito viene estratto dal fondo del decantatore ed inviato ad un impianto di filtrazione a 5 bar su filtri pressa che realizzano anche un abbondante lavaggio ed una successiva pressatura a 100 bar per renderli idonei alla commercializzazione presso le cementerie che usano il prodotto in sostituzione della fluorite naturale.

Il prodotto è costituito da scaglie molto compatte contenenti oltre il 50% di fluoruro di calcio, con carbonato di calcio solfato di calcio e silice.

Anche questo impianto è gestito da DCS,

Aspetti ambientali

Consumi

Risorse idriche

Il consumo di risorse idriche in questa fase è dovuto all'utilizzo di acqua di processo nella fase di filtrazione-pressatura. Così come riportato nella scheda B.2.1, nell'anno di riferimento 2006 risulta:

Fase di utilizzo	Tipo di utilizzo	Volume totale annuo m³ (2006)
9 – Produzione fluorite sintetica	Industriale di processo	105.000

Energia termica ed energia elettrica

Il consumo energetico in questa fase consiste solo nell'utilizzo di energia elettrica, e nell'anno di riferimento 2006, così come è riportato nella scheda B.4.1, risulta:

Energia termica consumata (MWh)	Energia elettrica consumata (MWh)
-	1.003

Materie prime

Le materie prime sono costituite da carbonato di calcio, granulare o micronizzato, utilizzato nella prima fase di neutralizzazione e da idrossido di calcio utilizzato nelle fasi successive del trattamento. Il consumo nell'anno 2006 è riportato nella seguente tabella, come indicato nella scheda B.1.1 allegata.

Descrizione	Stato fisico	Eventuali sostanze pericolose contenute		Consumo annuo (t)
		N° CAS	Denominazione	
Carbonato di calcio granulare	Solido	471-34-1	Carbonato di calcio	17.680
Carbonato di calcio micronizz.	Solido	471-34-1	Carbonato di calcio	3.344
Idrossido di calcio	Solido	1305-62-0	Idrossido di calcio	5.069

Prodotti

Il prodotto è costituito da fluorite sintetica secondo le quantità indicate di seguito (anno 2006):

Descrizione	Stato fisico	Eventuali sostanze pericolose contenute		Produzione annua (t)
		N° CAS	Denominazione	
Fluorite sintetica	Solido	-	-0	13.554

Emissioni

Acqua

In questa fase l'acqua di processo proveniente da tutti i reparti viene neutralizzata e resa idonea allo scarico nel corpo idrico recettore confluyente all'impianto di trattamento della zona industriale (CASIC)

Rifiuti

In questa fase non sussiste generazione di rifiuti.

D.10 FASE 10: Produzione di vapore ausiliario

Il fabbisogno di vapore per l'intero stabilimento è di 6000 MW/h all'anno. L'impiego principale è per la atomizzazione dell'olio combustibile denso e per le tracciatore delle linee che veicolano olio o zolfo liquido.

In condizioni di marcia regolare questo vapore viene prodotto dalla caldaia a recupero dell'impianto di produzione dell'acido solforico. Se questo impianto viene fermato per lungo periodo (circa 3 settimane ogni 50 mesi circa) per la manutenzione, è possibile atomizzare l'olio combustibile necessario alle altre produzioni con aria compressa, ma viene ugualmente richiesto del vapore per tenere caldo l'olio stesso e lo zolfo fuso all'interno dei serbatoi.

Per questo motivo sono stati installati due generatori di vapore ciascuno avente una capacità di 1200 kg/h di vapore il primo e 1000 kg/h il secondo, entrambi a 10 bar. Uno può essere di riserva all'altro.

La prima caldaia è del tipo indiretto e genera vapore mediante scambio olio diatermico/acqua, mentre la seconda è del tipo "flash-boiler" a vaporizzazione istantanea.

Entrambe sono inserite nella rete di distribuzione di stabilimento alla pressione di 6 bar circa e sono servite da un impianto centralizzato di acqua demineralizzata.

Inoltre tali caldaie possono essere anche alimentate da una corrente preferenziale prodotta dal gruppo elettrogeno di stabilimento, alimentato a gasolio in caso di mancanza dell'energia elettrica.

D.11 FASE 11: Impianto compressione aria

Per tutti gli usi di stabilimento, Fluorsid si avvale di un impianto di compressione di aria centralizzato costituito da otto compressori a vite raffreddati ad aria forniti dalla Società Atlas Copco.

L'aria per strumenti e per il trasporto pneumatico del fluoruro di alluminio al silos dell'impianto di confezionamento viene essiccata; mentre l'aria compressa destinata ad alimentare gli eiettori che realizzano la depressione nelle linee di fluorurazione dell'allumina per la produzione di fluoruro di alluminio viene usata tal quale, sempre alla pressione di 6 bar.

Una conveniente polmonazione mette a disposizione del sistema computerizzato dei controlli dei singoli processi (DCS) la quantità d'aria necessaria per manovrare le valvole e mettere l'impianto in condizioni di sicurezza in caso venga a mancare l'energia elettrica.

E ALTRO

Durante gli oltre 35 anni di attività produttiva, anche negli anni in cui il contenuto tecnologico dei propri impianti era molto inferiore a quello attuale, in particolare in riferimento all'informatizzazione dei sistemi di controllo, mai si sono verificate gravi emergenze, eventi incidentali ed infortuni rilevanti anche in particolari situazioni meteorologiche che hanno provocato l'allagamento dello stabilimento.

Nel rispetto delle norme cogenti, la società ha implementato un sistema di gestione della sicurezza ed è soggetta, per le caratteristiche e la quantità delle sostanze presenti, agli adempimenti di cui agli articoli 6, 7, 8 del D. Lgs. 334/99. Le verifiche ispettive disposte dal Ministero dell'Ambiente fin dal mese di Luglio 2002, non hanno mai evidenziato inadempienze significative.