



*Sito: Stabilimento di Macchiareddu (Assemmini)*

**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 C - Allegato C.6**

*Nuova relazione tecnica dei processi produttivi  
dell'impianto da autorizzare*

## **Premessa**

Fluorsid S.p.A. intende realizzare entro l'anno 2007 nel proprio stabilimento le seguenti installazioni:

- Impianto di produzione sali ISOF;
- Nuova linea di produzione di fluoruro d'alluminio.

Nelle pagine di seguito si descriveranno in dettaglio tutte le caratteristiche salienti delle nuove installazioni, mentre nell'allegato C7 vengono riportati i nuovi schemi delle fasi con evidenziate le differenze rispetto all'assetto attuale.

## **Impianto di produzione Sali ISOF (Fase n. 12)**

L'impianto è stato rilevato dalla società Baslini di Treviglio(BG) e verrà avviato nell'aprile 2007.

In questo impianto si produrranno sali alcalini a partire da oleum e acido isoftalico. La produzione prevista sarà di 1000 ton/anno di sali alcalini (300 ton di sale sodico e 700 ton di sale di litio).

Il processo produttivo sarà di tipo batch e le operazioni si svilupperanno sulle 24 ore, per 330 giorni/anno dentro un capannone che è in fase di costruzione all'interno dello Stabilimento, in zona non occupata da altre lavorazioni.

È previsto un consumo di 750 kg di acido isoftalico per tonnellata di prodotto finito (sodio o litio).

Il consumo di soda caustica sarà di 250 kg per tonnellata di sale di sodio e 150 kg per tonnellata di idrossido di litio.

Per entrambi i prodotti il consumo di oleum sarà di circa 2500 kg/ton, espressi come acido solforico al 100%.

Il processo prevede le seguenti fasi di lavorazione:

- Solfonazione dell'acido isoftalico (IPA) e produzione di acido 5- solfoisoftalico (5- SIPA).
- Salificazione dell'acido solfoisoftalico con soluzioni di idrato di Sodio o di Litio e produzione dei sali 5-sodioisoftalico (5-SSIPA o %-LiSIPA)
- Ricristallizzazione e separazione dei sali alcalini
- Essiccamento del prodotto finito
- Generazione di fumi caldi per il riscaldamento dell'olio diatermico

### *Fase di reazione (solfonazione dell'acido isoftalico)*

La solfonazione dell'acido isoftalico (200 Kg) è condotta a pressione atmosferica in reattore vetrificato munito di agitatore. con oleum (690 Kg) al 25% di SO<sub>3</sub> libera, perfettamente dosato con apposita strumentazione. Il volume occupa circa il 60% del reattore. Il gas aspirato dalla testa del reattore viene convogliato in una torre di abbattimento a umido alimentata con soda. La fase di riscaldamento impiega circa 2 ore e viene effettuata con olio diatermico circolante nella camicia del reattore che sale fino a 210°C. Un'apposita strumentazione mantiene la temperatura interna a 185°C per 4 ore (necessarie per completare la reazione). Ha inizio quindi la fase di raffreddamento (condotta sempre con olio diatermico). Raggiunta la temperatura di 80°C la massa viene scaricata

nell'apparecchio di salificazione per la seconda fase. Per esigenze dettate dalla particolare lavorazione di tipo batch l'impianto è strutturato con due reattori perfettamente identici.

Il riscaldamento dell'olio diatermico è realizzato mediante una caldaia alimentata ad olio combustibile, avente una potenzialità fino a un milione di kcal/ora. Il consumo di olio sarà di 30kg/h.

Questa fase dà luogo alla emissione E 22 ed E23.

#### *Salificazione e cristallizzazione*

La reazione di salificazione è condotta in reattore cilindrico verticale in acciaio ebanitato munito di agitatore e di serpentino di raffreddamento in acciaio speciale. Per esigenze dei tempi richiesti dal sistema di lavorazione batch, l'impianto è strutturato con 5 reattori di neutralizzazione. La miscela proveniente dalla prima fase di lavorazione viene scaricata in uno dei cinque tini disponibili, nel quale sono state alimentate precedentemente le acque madri sature provenienti dalla fase successiva di purificazione e l'idrossido di sodio o di litio, in soluzione al 30% in costante agitazione. Per effetto della neutralizzazione e della diluizione la temperatura si innalza sino a circa 110 °C. La soluzione è raffreddata facendo circolare acqua nei serpentini interni. La neutralizzazione ed il raffreddamento producono il sale sodico (o di litio) dell'acido solfoisofalico (5- SSIPA o 5-LiSIPA) che cristallizzano in acqua madre costituita da una soluzione di acido solforico al 45-50%. Questa torbida viene inviata ad una centrifuga che separa i cristalli dalle acque acide che non vengono utilizzate nel processo ma vengono raccolte nel serbatoio D 908 (stoccaggio intermedio) e stoccate nel serbatoio D 909 (stoccaggio finale), prima di venire dosate nell'impianto di trattamento chimico fisico della Fluorsid (FL0), che così come è strutturato è in grado di depurare questo refluo senza alcun aumento di carico inquinante (COD e solfati) nello scarico delle acque reflue che inviamo all'impianto consortile del CASIC.

Gli sfiati dei cristallizzatori, non contengono sostanze inquinanti in quanto la concentrazione massima dell'acido solforico non supera il valore del 50% alla quale si ha sviluppo del solo vapore d'acqua. In ogni caso essi vengono convogliati nell'impianto di trattamento delle emissioni E22 – E23.

#### *Seconda cristallizzazione*

Il prodotto solido ricavato dalla prima centrifugata è inviato ad uno dei tre cristallizzatori muniti di agitatore e di serpentino di riscaldamento/raffreddamento in cui era stata caricata una quantità nota di acqua demineralizzata (circa 1300 litri). La dissoluzione del sale è completa a 70°C. Il successivo raffreddamento fino a temperatura ambiente determina la ricristallizzazione del prodotto finito (5 – SSIPA o 5 – LiSIPA) che viene separato dall'acqua madre mediante centrifugazione.

Le acque madri vengono riciclate nella fase n°2.

Gli sfiati dei cristallizzatori vengono convogliati nell'impianto di trattamento descritti , che caratterizzano le emissioni E22 – E23.

### *Essiccamento*

Il prodotto solido, in uscita dalla seconda centrifugazione, viene poi essiccato mediante aria calda a 200 – 205°C in un flash-dryer e convogliato nel silo di reparto, munito di filtro a tessuto lavato.

Il riscaldamento dell'aria viene effettuato con resistenze elettriche e vapore proveniente dalla rete di distribuzione interna allo Stabilimento.

La emissione è identificata con la sigla E 24.

### *Impianto di generazione di fumi caldi*

Il riscaldamento dell'olio diatermico necessario per la reazione di solfonazione, (215 °C) viene effettuato da un generatore alimentato ad olio combustibile fluido avente la potenzialità fino a un milione di kcal/ora (E 25)

## **Nuova linea di produzione di fluoruro d'alluminio**

La Fluorsid S.p.A. intende realizzare entro l'anno 2007, all'interno del suo stabilimento, una nuova linea di produzione di fluoruro di alluminio che utilizza la tecnologia di fluorurazione "a due letti". Questa tecnologia differisce da quella "a letto singolo" dei reattori esistenti in quanto consente di ottenere un prodotto qualitativamente migliore, notevoli risparmi energetici, minori costi di manutenzione e una più elevata resa di reazione con conseguente riduzione dei consumi specifici di materie prime. Oltre a questi vantaggi, la realizzazione della nuova linea consentirà di utilizzare la capacità produttiva di acido fluoridrico per produrre maggiori quantità di fluoruro di alluminio a scapito della produzione di criolite, il cui mercato è in lento ma inesorabile declino.

La linea di produzione sarà costituita da due fasi: la generazione dell'acido fluoridrico (fase 4), con un forno più moderno di quelli attualmente installati<sup>1</sup>, e la fluorurazione dell'idrato di alluminio (fase 5) nel reattore fluidizzato a due letti. I vantaggi energetici vengono evidenziati negli allegati C7 e C13a.

Il processo di generazione dell'acido fluoridrico avviene, nelle sue linee generali, come già descritto nell'allegato B18 al punto D4; tuttavia la nuova installazione può contare su tutte le recenti innovazioni tecnologiche che possono essere riassunte come di seguito:

- Più efficace controllo delle temperature dei fumi circolanti nelle camicie del forno: grazie ad una serie di serrande regolabili si può ottimizzare la distribuzione del flusso dei fumi nel forno, con evidenti vantaggi dal punto di vista del risparmio energetico specifico.
- Recupero di parte del calore dei fumi esausti per la produzione di vapore a bassa pressione (da riutilizzare in altre fasi del processo). Anche questa misura consentirà consumi energetici specifici più bassi.

---

<sup>1</sup> La nuova sezione di impianto sarà realizzata in parallelo alle linee di produzione già esistenti e non andrà ad aumentare la capacità produttiva di 65.000 ton/anno di HF già autorizzata nella autorizzazione definitiva alle emissioni in atmosfera n° 24361 del 15 luglio 2004.

- Presenza di inverter nel motore del gruppo di rotolamento del forno (collegato a gruppo elettrogeno dedicato): questa misura consente di variare dinamicamente il numero di rotazioni al minuto del forno, consentendo, tramite la messa in viraggio del generatore per fuori servizio di breve entità, una maggiore continuità di marcia.

Il nuovo forno di generazione, come peraltro quelli già funzionanti in Fluorsid, in caso di emergenza viene messo in assorbimento, evitando così la benchè minima emissione di sostanze inquinanti oltre i limiti consentiti.

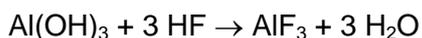
Il processo di fluorurazione è tecnologicamente differente da quello descritto nell'allegato B18 al punto D5 e può essere descritto come di seguito:

Il processo di fluorurazione, una volta innescato, si autosostiene grazie alla sua esotermicità. Il reattore di fluorurazione ha due letti fluidi che gli permettono di ottenere una resa di conversione di circa il 95 % e, allo stesso tempo, un recupero termico tramite attivazione dell'idrato nel letto superiore a spese del calore generato dalla fluorurazione.

Le uniche emissioni dell'impianto sono gli effluenti del camino, in comune con la linea di assorbimento del nuovo generatore di HF.

Il processo di fluorurazione consiste nell'alimentare alle griglie del reattore in opportune quantità, idratato di alluminio essiccato (l'essiccamento viene fatto secondo le modalità già descritte nell'allegato B18 al punto D5) e acido fluoridrico gas (proveniente dal nuovo generatore HF) per produrre fluoruro di alluminio. Il fluoruro prodotto è estratto dalla griglia inferiore del reattore e raffreddato in uno scambiatore.

La reazione chimica complessiva è :



Il calore necessario alla deidratazione dell'idrossido di alluminio viene generato dalla stessa reazione di fluorurazione. Visto che la reazione può avere luogo solo a temperature superiori ai 400°C il reattore è munito di un sistema di riscaldamento per l'avviamento in modo da raggiungere la temperatura ideale per innescare il processo.

In condizioni di marcia normale le temperature dei letti sono comprese tra i 430°C e i 620°C.

Il sistema di scarico del materiale da una griglia all'altra avviene tramite un troppo pieno interno al reattore (è anche presente un sistema di scarico di emergenza esterno).

Gli off-gas in uscita dal reattore vengono prima depolverati attraverso due cicloni in serie e a seguire raffreddati e assorbiti in una serie di tre colonne. I gas vengono quindi inviati in una quarta colonna, nella quale circola una soluzione contenente soda che consente di neutralizzare l'eventuale acidità residua.

Alle colonne del circuito assorbimento, oltre al liquido di lavaggio del circuito chiuso, può essere mandata acqua di rete.

Il circuito del reattore è tenuto in aspirazione da un eiettore in acciaio al carbonio teflonato

alimentato a vapore.