

**Allegato A al Decreto n. 59 del 30.07.2014**

pag. 1/12

Descrizione dello stabilimento

Lo Stabilimento di Trissino (VI) della Miteni S.p.A. produce intermedi per l'industria che, genericamente, si qualificano quali derivati fluorurati specializzati ed in particolare Perfluorurati, Fluoroaromatici e Benzotrifluoruri e derivati. Tali prodotti sono ottenuti in tre linee di sintesi principali, fisicamente realizzate in tre impianti che utilizzano le tecnologie di seguito elencate:

- Impianto di produzione perfluorurati: tecnologia di elettrofluorurazione;
- Impianto di produzione fluoroaromatici: tecnologia di clorurazione, idrolisi, ammidazione, salificazione, ossiclorurazione, disidratazione;
- Impianto di produzione benzotrifluoruri e derivati: tecnologia di fotoclorurazione, fluorurazione in fase liquida, clorurazione in anello e nitrurazione.

Oltre ai suddetti composti, lo Stabilimento produce i seguenti composti inorganici:

- Acido solforico (sol. 72%-92%);
- Acido cloridrico (20-21 BE e TIPO A);
- Acido Fluoridrico sol. 40%;
- Ipoclorito di Sodio.

A partire da alcune materie prime principali, appartenenti a uno o più gruppi di sostanze chimiche, all'interno di uno stesso impianto è infatti possibile ottenere più prodotti. Tali prodotti possono essere ottenuti contemporaneamente oppure solo in alcuni periodi dell'anno o secondo le esigenze di mercato.

Nella sua configurazione attuale lo Stabilimento, è costituito da:

- Impianti di produzione:
 - Impianto di Perfluorurati;
 - Impianto Fluoroaromatici;
 - Impianto Benzotrifluoruri e derivati.
- Sistemi ausiliari:
 - Centrale termica per la produzione di vapore a servizio delle varie utenze di Stabilimento, con potenza termica minore di 50 MWt;
 - Gruppi elettrogeni di emergenza;
 - Impianto di produzione di acqua demineralizzata;
 - Impianto di produzione di acqua osmotizzata;
 - Impianto di produzione di aria compressa;
 - Impianto di produzione di frigoriferie;
 - Impianto di produzione di azoto;
 - Sistema di raffreddamento mediante torri evaporative.

Sono inoltre presenti in Stabilimento:

- Un sistema di raccolta e trattamento degli effluenti liquidi, presso un impianto dedicato;
- Sistemi di trattamento delle emissioni gassose;
- Un impianto di termocombustione di effluenti liquidi e reflui gassosi, derivanti dalla produzione di benzotrifluoruri e derivati (con potenzialità < 10 t/g).
- Un sistema antincendio.

A servizio degli impianti produttivi è presente un'attività di Ricerca e Sviluppo che viene condotta in laboratori e presso un impianto pilota. Tale attività ha lo scopo di studiare le nuove eventuali molecole e di effettuare gli studi necessaria all'implementazione di queste nuove molecole su scala industriale.

Impianti di produzione***Produzione di Perfluorurati***

Tale impianto produce composti organici perfluorurati partendo da sostanze organiche di tipo alifatico o cicloalifatico (dotate di gruppi funzionali reattivi quali acidi carbossilici o loro alogenuri), da solfoacidi e loro

alogenuri e da anidridi, esteri, alcoli, ammine. Con riferimento al triennio 2011 - 2013, la produzione di composti perfluorurati è variata da 778 a 383 ton.

In linea generale, la produzione dei perfluorurati si ottiene all'interno di appositi elettrolizzatori, mediante fluorurazione elettrochimica del substrato organico sciolto in acido fluoridrico anidro. La produzione di elettrofluorurati avviene in tre fasi successive, di seguito elencate:

- Preparazione delle materie prime;
- Elettrofluorurazione;
- Purificazione e Preparazione dei prodotti finiti.

La linea di produzione dei Perfluorurati comprende anche il recupero dell'Acido Fluoridrico in soluzione al 40% mediante combustione ossidativa delle emissioni solide, liquide e gassose che derivano dalle linee di produzione dei Perfluorurati, con successivo assorbimento e trattamento finale dei gas prima della immissione in atmosfera.

Preparazione delle Materie Prime

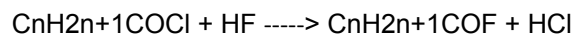
Questa fase convoglia le proprie emissioni presso i sistemi di abbattimento a servizio del camino E3.

Prima della fase di elettrofluorurazione vera e propria, la sostanza organica deve essere sottoposta ad un procedimento elettrochimico per essere trasformata in un composto idoneo ad essere fluorurato. Ad esclusione delle ammine, degli idrocarburi e dei solfoni, che sono utilizzati tal quali, le altre materie prime sono trasformate come segue:

- Trasformazione dei cloruri degli acidi carbossilici alifatici nei corrispondenti fluoruri;
- Trasformazione degli alchilmercaptani in alchilsolfonilfluoruri;
- Trasformazione degli acidi arilsolfonici in alchil/arilsolfonilfluoruri;
- Salificazione delle Trialchilammine.

Trasformazione dei Cloruri degli Acidi Carbossilici Alifatici nei Corrispondenti Fluoruri

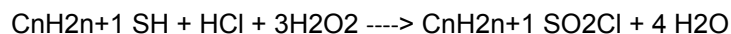
In questa lavorazione, gli acidi carbossilici alifatici sono trattati con un eccesso di HF anidro e trasformati nei corrispondenti fluoruri secondo la reazione di seguito riportata:



L'acido cloridrico generato nel corso della reazione viene assorbito in acqua e può essere successivamente riutilizzato internamente o commercializzato in soluzione acquosa (HCl al 33%). L'acido fluoridrico in eccesso viene anch'esso assorbito in acqua ed inviato all'impianto di trattamento acque, dove avviene la neutralizzazione mediante idrato di calcio (SCARICO B).

Trasformazione degli Alchilmercaptani in Alchilsolfonilfluoruri

In questa lavorazione, gli alchilmercaptani sono trattati con acido cloridrico in soluzione e acqua ossigenata. La reazione, che avviene in un reattore vetrificato, porta alla formazione del corrispondente alchilsolfonilcloruro, secondo la reazione di seguito riportata:



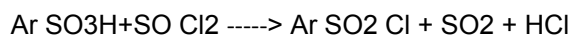
Il composto viene successivamente trattato con KHF₂ neutralizzato con KOH in un reattore in acciaio inox per la produzione del corrispondente alchilsolfonilfluoruro, secondo la seguente reazione:



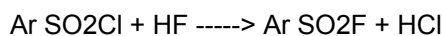
Tali lavorazioni comportano la formazione di effluenti acidi, caratterizzati dalla presenza di acido cloridrico e tracce di acidi alchilsolfonici; queste acque di processo vengono inviate a smaltimento esterno presso centri autorizzati (CER 07 07 01*), mentre le acque successive di lavaggio vengono inviate all'impianto di trattamento acque (SCARICO B).

Trasformazione degli Acidi Arilsolfonici in Alchil/arilsolfonilfluoruri

In tale lavorazione, gli acidi arilsolfonici sono trattati con cloruro di tionile in un reattore vetrificato a pressione atmosferica, secondo la seguente reazione:



Il composto viene successivamente trattato HF per la formazione del arilsolfonilfluoruro corrispondente, secondo la seguente reazione:

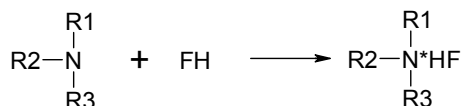


Tale reazione permette di convertire il gruppo solfonilcloruro in gruppo solfonilfluoruro. L'acido cloridrico sviluppato è recuperato come soluzione commerciabile al 33%. La parte non recuperabile è assorbita in acqua ed inviata all'impianto di trattamento degli effluenti liquidi per la neutralizzazione.

L'anidride solforosa, derivante dalla prima reazione, viene invece ossidata ad acido solforico all'interno di una colonna di abbattimento contenente acqua ossigenata. I reflui derivanti sono inviati all'impianto di trattamento acque. (SCARICO B). Nel corso della lavorazione vengono generati anche dei fondi di distillazione (CER 07 07 07*) che vengono provvisoriamente stoccati presso il deposito temporaneo (operazione D15) in attesa dello smaltimento presso centri esterni autorizzati.

Salificazione delle Trialchilammine

La salificazione delle trialchilammine avviene mediante reazione con HF anidro a temperatura ambiente e pressione atmosferica:



Il fluoridrato dell'alchilammina in soluzione di HF anidro ottenuto può essere commercializzato o utilizzato come materia prima per la preparazione delle perfluoroammine corrispondenti.

Elettrofluorurazione

Le materie prime caricate nelle celle di elettrofluorurazione (elettrolizzatori) sono l'acido fluoridrico anidro e la sostanza organica da perfluorurare opportunamente trattata, ove necessario, come descritto al paragrafo precedente. L'impianto è attualmente composto da 26 unità modulari di adeguata forma geometrica, dotata di elettrodi (conduttori di 1° specie) immersi nell'elettrolita (conduttore di 2° specie) costituito dalla sostanza organica sciolta in acido fluoridrico anidro. Le reazioni avvengono a seguito del passaggio di corrente elettrica continua a 5 ÷ 7 Volt. Dalle reazioni di elettrofluorurazione si ottengono composti organici quali perfluorurati degli acidi carbossilici alifatici, composti alchilsolfonilperfluorurati, composti perfluorurati delle alchilammine, composti alchilarilsolfonilperfluorurati. Oltre alle reazioni principali avvengono tuttavia altre reazioni collaterali o successive che portano alla produzione di sostanze perfluorurate diverse da quelle desiderate (ciclizzazione o per perdita del gruppo funzionale reattivo, formazione di sostanze non completamente perfluorurate). Possono, inoltre, svilupparsi anche dei polimeri pesanti che si accumulano nelle celle e rendono necessaria la purificazione dell'elettrolita. Infine, a seguito di rottura dei legami C-C della struttura della sostanza di partenza, possono svilupparsi prodotti più leggeri perfluorurati.

Oltre ai suddetti composti chimici, il processo di elettrofluorurazione genera uno stream gassoso e liquido contenente Acido Fluoridrico, Idrogeno e composti fluorurati che sono inviati alla cosiddetta lavorazione n. 11 (Produzione Acido Fluoridrico in soluzione acquosa) descritta successivamente in dettaglio. Il processo genera inoltre effluenti solidi/peciosi anch'essi inviati alla lavorazione n. 11. Gli eventuali sfiati di emergenza provenienti dai moduli di elettrofluorurazione sono inviati al camino E2. Le lavorazioni non generano flussi acquosi se non a seguito del lavaggio delle apparecchiature; queste acque vengono convogliate alla sezione copolimeri (sezione di impianto specializzata nella rimozione di composti perfluorurati dalle acque) prima di essere inviate all'impianto di trattamento acque (SCARICO B). Dalla pulizia dei moduli di elettrofluorurazione vengono generati anche dei rifiuti solidi (CER 07 07 07*) che vengono provvisoriamente stoccati presso il deposito temporaneo (operazione D15) in attesa dello smaltimento presso centri esterni autorizzati.

Purificazione e Preparazione dei Prodotti Finiti

In questa fase di lavorazione sono effettuati dei trattamenti chimico-fisici specifici per ogni prodotto, al fine di separare le sostanze indesiderate dalla miscela grezza ed ottenere il prodotto purificato e corrispondente alle caratteristiche definite nel capitolato commerciale. L'eliminazione delle sostanze parzialmente fluorurate

per mezzo di trattamenti chimici avviene in generale mediante reazioni con acido solforico, alcali caustici, alchilammine, alcolati alcalini. L'eliminazione per mezzo di trattamenti fisici avviene mediante distillazioni, cristallizzazioni, filtrazioni, assorbimenti ed estrazioni. Tale fase di lavorazione necessita pertanto di solventi per l'estrazione, di vapore generato dall'impianto termico ubicato in stabilimento e di acqua.

Alcuni dei prodotti purificati, così ottenuti (in genere gli alogenuri degli acidi Perfluorocarbossilici alifatici e degli acidi Perfluoroalchilsolfonici) vengono commercializzati anche come acidi, come sali degli acidi e come ammidi ottenuti come segue:

- Acidi: ottenuti per idrolisi;
- Sali degli acidi: ottenuti per reazione con basi organiche;
- Esterificazione degli acidi: ottenuti tramite trattamento con alcoli;
- Ammidi: ottenute per trattamento con varie ammine alifatiche.

Una lavorazione specifica del processo di purificazione è il trattamento dei fluorocarburi. Tale procedimento consiste in un trattamento con potassa caustica in metanolo, allo scopo di eliminare l'idrogeno residuo nelle molecole fluorurate ed in una successiva distillazione a pressione atmosferica per la separazione di vari componenti dalla miscela. La purificazione avviene in un reattore dedicato mediante trattamento con alcol metilico ed idrossido di potassio solido. Le lavorazioni generano flussi acquosi che vengono convogliati alla sezione copolimeri (sezione di impianto specializzata nella rimozione di composti perfluorurati dalle acque) prima di essere inviate all'impianto di trattamento acque (SCARICO B). Oltre ai flussi acquosi le lavorazioni generano dei rifiuti liquidi e solidi (CER 07 07 07*, CER 07 07 09*) che vengono provvisoriamente stoccati presso il deposito temporaneo (operazione D15) in attesa dello smaltimento presso centri esterni autorizzati e delle acque reflue concentrate che vengono inviate a smaltimento esterno (CER 07 07 01*).

Recupero dell' Acido Fluoridrico

Come precedentemente accennato, la linea di produzione dei Perfluorurati comprende anche la produzione dell'Acido Fluoridrico in soluzione al 40%. La produzione viene effettuata mediante Combustione ossidativa delle emissioni solide, liquide e gassose che derivano dalle linee di produzione dei Perfluorurati e da altri sfii provenienti da attività connesse alla linea di elettrofluorurazione. Successivamente alla combustione, viene eseguito un assorbimento e trattamento finale dei gas derivanti dal processo di combustione, prima della immissione in atmosfera. La Combustione dei composti fluorurati è effettuata utilizzando metano in camera di combustione.

I fumi di combustione derivanti, contenenti fluoro molecolare, vengono trattati mediante immissione controllata di vapore acqueo nella corrente fumi. Dalla reazione si produce acido fluoridrico, che viene così recuperato, evitando l'immissione in atmosfera di sostanze tossiche. All'interno della camera di combustione la temperatura viene mantenuta intorno ai 1.100 – 1.200 °C ed il tempo di permanenza al suo interno è superiore a 2 secondi.

I fumi derivanti dalla combustione, contenenti acido fluoridrico, vengono successivamente inviati all'Assorbimento e quindi in una colonna di distillazione per ottenere una soluzione acquosa di acido fluoridrico pari a circa il 40%.

I gas a valle della sezione di assorbimento sono inviati al trattamento finale di depurazione prima della loro immissione in atmosfera. Tale trattamento consiste in un lavaggio in controcorrente con una soluzione alcalina di NaOH. I fumi vengono rilasciati in atmosfera attraverso il camino E17.

La soluzione al 40% di acido fluoridrico in acqua è stoccata in serbatoi e destinata alla commercializzazione. Eventuali reflui liquidi acidi sono raccolti ed inviati all'impianto di trattamento acque dello stabilimento. (SCARICO B)

Recupero di un tensioattivo da un rifiuto (punto di emissione E17)

La linea di produzione Perfluorurati, nella sezione purificazione dello stesso reparto, comprende anche l'attività, tecnicamente connessa, del processo di purificazione del rifiuto CER 07 02 01* per la successiva lavorazione e produzione del sale ammonico dell'acido 2,3,3,3-Tetrafluoro-2-Eptafluoropropossi Propanoico. Il processo di produzione del Sale Ammonico dell'Acido 2,3,3,3-Tetrafluoro-2-Eptafluoropropossi-Propanoico a partire da un rifiuto può essere schematicamente suddiviso in due fasi:

- FASE 1: il rifiuto viene sottoposto ad una fase di purificazione al fine di isolare il tensioattivo, denominato Acido 2,3,3,3-Tetrafluoro-2- Eptafluoropropossi-Propanoico.
- FASE 2: l'Acido 2,3,3,3-Tetrafluoro-2-Eptafluoropropossi-Propanoico ottenuto dalla FASE 1 viene sottoposto a salificazione utilizzando una soluzione acquosa di Idrossido di Ammonio per ottenere la forma commerciale del tensioattivo, denominata Sale Ammonico dell'Acido 2,3,3,3-Tetrafluoro-2-Eptafluoropropossi-Propanoico.

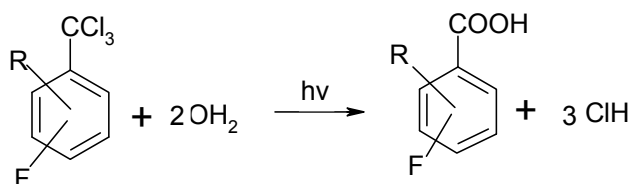
La lavorazione produce dei fondi di distillazione (CER 07 07 07*) che vengono provvisoriamente stoccati presso il deposito temporaneo (operazione D15) in attesa dello smaltimento presso centri esterni autorizzati. La lavorazione genera flussi acquosi che vengono convogliati alla sezione copolimeri (sezione di impianto specializzata nella rimozione di composti perfluorurati dalle acque) prima di essere inviate all'impianto di trattamento acque (SCARICO B).

Produzione di Fluoroaromatici

La produzione di composti fluoroaromatici, viene eseguita all'interno di un impianto denominato come Down-Stream. Con riferimento al triennio 2011 - 2013, la produzione di composti fluoroaromatici è variata da 92 a 887 ton. La funzionalizzazione del composto fluoroaromatico consiste nella trasformazione chimica di gruppi metilici presenti nei composti fluoroaromatici in gruppi clorometilenici, carbossilici o carbonilici.

Trasformazione del Gruppo CloroMetilenico in Gruppo Carbossile

La lavorazione comporta la idrolisi del gruppo triclorometile in un gruppo carbossile:



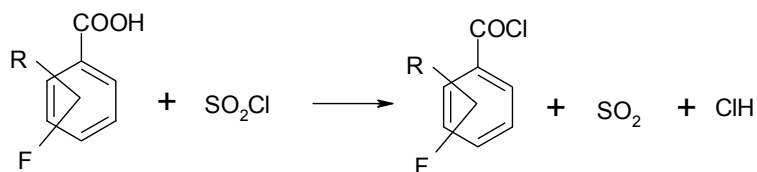
R: Cl, CH₃, CF₃, H, ecc,

Il derivato fluorurato dell'acido benzoico così ottenuto è isolato allo stato puro, mediante cristallizzazione, oppure utilizzato allo stato grezzo nella successiva fase di produzione di derivati carbonilici. L'HCl, che si forma come sottoprodotto della reazione, viene assorbito in acqua e commercializzato come soluzione acquosa.

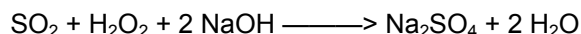
Gli effluenti aeriformi vengono convogliati al sistema di abbattimento a servizio del camino E3, mentre le acque di processo vengono convogliate all'impianto di trattamento acque (SCARICO B). Gli eventuali rifiuti (CER 07 07 07*) vengono provvisoriamente stoccati presso il deposito temporaneo (operazione D15) in attesa dello smaltimento presso centri esterni autorizzati.

Trasformazione del Gruppo Carbossile

La reazione di clorurazione del gruppo carbossile viene condotta in un reattore vetrificato facendo reagire l'acido carbossilico con un eccesso di cloruro di tionile:



La reazione dà luogo alla formazione di due sottoprodotti, acido cloridrico e anidride solforosa gassosi. Il primo viene assorbito in acqua ed inviato all'impianto di trattamento dei reflui di stabilimento. L'anidride solforosa viene trattata con acqua ossigenata e idrossido di sodio, dando luogo alla seguente reazione:



La soluzione ottenuta è inviata all'impianto di trattamento acque. (SCARICO B).L'eccesso di cloruro di tionile viene distillato e recuperato, mentre il cloruro dell'acido toluico viene inviato alla successiva fase di fotoclorurazione.

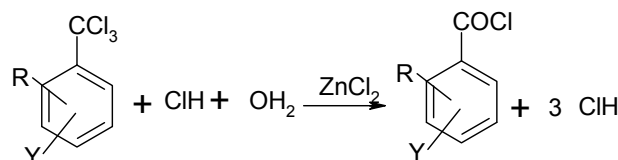
Gli effluenti aeriformi vengono convogliati al sistema di abbattimento a servizio del camino E3, mentre le acque di processo vengono convogliate all'impianto di trattamento acque (SCARICO B). Gli eventuali rifiuti

(CER 07 07 07*) vengono provvisoriamente stoccati presso il deposito temporaneo (operazione D15) in attesa dello smaltimento presso centri esterni autorizzati.

Introduzione di Gruppi Carbonilici

I gruppi carbonilici introdotti sono di due tipi:

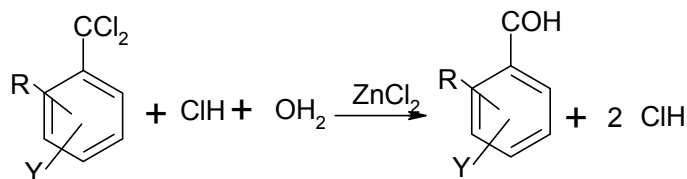
- cloruro di carbonile;
- aldeidico.



L'introduzione del gruppo carbonilico nei derivati trichlorometilenici avviene per idrolisi acida del gruppo trichlorometilico in presenza di Cloruro di Zinco come catalizzatore.

Il clorobenzoilderivato così ottenuto viene isolato allo stato puro mediante distillazione.

L'introduzione del gruppo aldeidico avviene mediante clorurazione fotoattivata del gruppo metilenico a cloruro di benzale e successiva idrolisi in presenza di Cloruro Ferrico o Cloruro di Zinco.

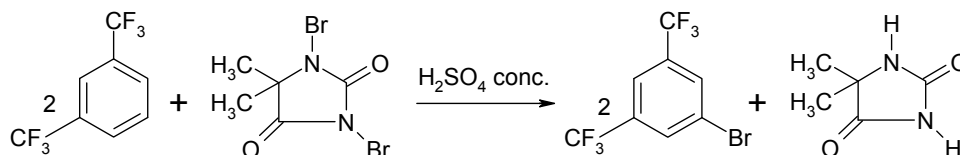


L'aldeide così prodotta viene isolata allo stato puro mediante distillazione. L'acido cloridrico sottoprodotto in ambedue i casi viene assorbito in acqua e commercializzato come soluzione.

Queste lavorazioni producono dei fondi di distillazione (CER 07 07 07*) che vengono provvisoriamente stoccati presso il deposito temporaneo (operazione D15) in attesa dello smaltimento presso centri esterni autorizzati. La lavorazione genera flussi acquosi che vengono convogliati all'impianto di trattamento acque (SCARICO B).

Bromurazione dei derivato Benzotrifluoruri

La bromurazione del derivato del Benzotrifluoruro avviene per reazione dello stesso con 1,3-Dibromo-5,5-Dimetilidantoina, in presenza di acido solforico concentrato.

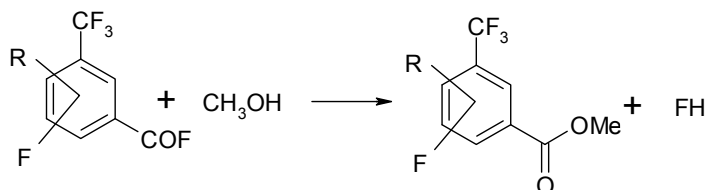


L'acido solforico esausto, che contiene la 5,5-Dimetilidantoina, viene drenato dal fondo e smaltito presso centri autorizzati.

Queste lavorazioni producono anche dei fondi di distillazione (CER 07 07 07*) che vengono provvisoriamente stoccati presso il deposito temporaneo (operazione D15) in attesa dello smaltimento presso centri esterni autorizzati. La lavorazione genera flussi acquosi che vengono convogliati all'impianto di trattamento acque (SCARICO B).

Esterificazione dei derivati del Benzotrifluoruro.

L'esterificazione dei derivati dei Benzotrifluoruri avviene per reazione di fluoruro dell'acido con alcool metilico secondo la reazione:



Il Benzoato così prodotto viene isolata allo stato puro mediante distillazione..

Queste lavorazioni producono dei fondi di distillazione (CER 07 07 07*) che vengono provvisoriamente stoccati presso il deposito temporaneo (operazione D15) in attesa dello smaltimento presso centri esterni autorizzati. La lavorazione genera flussi acquosi che vengono convogliati all'impianto di trattamento acque (SCARICO B).

Produzione di Benzotrifluoruri e Derivati

Appartengono a questa linea di prodotti quei composti aromatici caratterizzati dalla presenza del gruppo trifluorometile, con l'aggiunta di uno o più gruppi, quali cloro, fluoro, gruppo nitrico, carbossile o carbonile, legati all'anello benzenico. Tali gruppi possono essere già presenti nella materia prima utilizzata nelle lavorazioni o introdotti mediante le trasformazioni descritte nel seguito. Con riferimento al triennio 2011 - 2013, la produzione di composti derivati del benzotrifluoruro è variata da 3.569 ton a 4282 ton. La produzione di benzotrifluoruro e dei suoi derivati comporta due fasi distinte di lavorazione:

- Fotoclorurazione del gruppo metilico di derivati del toluene;
- Fluorurazione del gruppo clorometilico di derivati del toluene;
- Trasformazione di derivati del benzotrifluoruro.

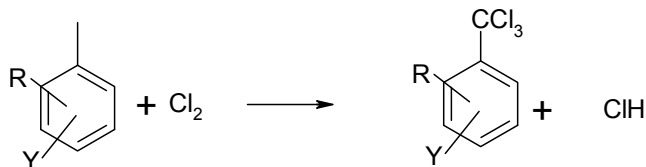
Fluorurazione dei Derivati del Toluene

La fluorurazione del gruppo metilico dei derivati del toluene viene effettuata in due passaggi successivi:

- Fotoclorurazione;
- Fluorurazione.

Fotoclorurazione

I derivati del toluene sono trasformati in derivati del benzotricloruro mediante clorurazione del gruppo metilico, in presenza di luce ultravioletta che agisce da attivatore:



con R e Y= Cl, F, H

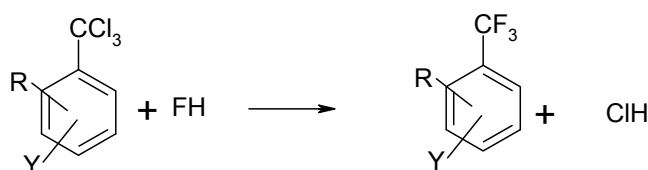
L'acido cloridrico gassoso, sottoprodotto della reazione, viene assorbito in acqua producendo una soluzione acquosa al 32% commerciabile. Tale assorbimento è realizzato in un impianto che opera in condizioni adiabatiche. I derivati del Benzotricloruro possono essere utilizzati nella successiva fase di Fluorurazione, oppure purificati mediante distillazione e commercializzati tal quale. In altri casi, i derivati dei Benzotrifluoruri grezzi sono trasformati in Benzotricloruri mediante la sequenza delle lavorazioni già descritte nelle sezioni

relative alla produzione di Fluoroaromatici. Nel caso in cui la reazione di fotoclorurazione sia inibita dalla presenza di contaminanti, si ottiene un sottoprodotto parzialmente fotoclorurato. In tale caso, esso viene scaricato dai reattori e inviato a distillazione per essere successivamente recuperato ed inviato al riciclo. Il residuo della distillazione viene smaltito da ditte esterne come rifiuto.

Queste lavorazioni producono dei fondi di distillazione (CER 07 07 07*) che vengono provvisoriamente stoccati presso il deposito temporaneo (operazione D15) in attesa dello smaltimento presso centri esterni autorizzati. La lavorazione genera flussi acquosi che vengono convogliati all'impianto di trattamento acque (SCARICO B).

Fluorurazione

Nella fase di fluorurazione, un derivato del benzotricloruro, prodotto nella precedente fase di fotoclorurazione, viene fatto reagire con HF anidro, secondo la reazione:



con R e Y= Cl, F, H

La reazione avviene in autoclavi in un intervallo compreso tra -10°C e +125°C. L'HCl che si forma viene sfiatato in continuo, ma all'interno dell'autoclave la pressione è mantenuta sempre al valore massimo di 25 bar. L'Acido Cloridrico sfiatato è assorbito in acqua, per formare una soluzione di HCl al 30% commerciabile. Il derivato del Benzotrifluoruro grezzo viene inviato alla successiva fase di distillazione. I residui della distillazione, liquidi o semi solidi, sono inviati all'impianto di termocombustione (camino E19) di effluenti liquidi e gassosi (descritto nel dettaglio).

I derivati del Benzotrifluoruro sono posti in commercio o inviati alle successive fasi di trasformazione. Tutte le apparecchiature sono chiuse ed aspirate con convogliamento dei gas aspirati agli impianti di trattamento. (camino 19) Un sistema di raccolta e drenaggio, di eventuali spandimenti consente il convogliamento degli stessi all'impianto di trattamento acque. La strumentazione installata, per la regolazione ed il controllo del processo, è di tipo elettronico (sistema elettronico di gestione operativa, controllo e sicurezza di tipo distribuito).

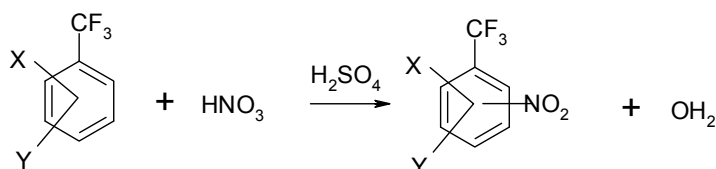
Trasformazione dei Benzotrifluoruri

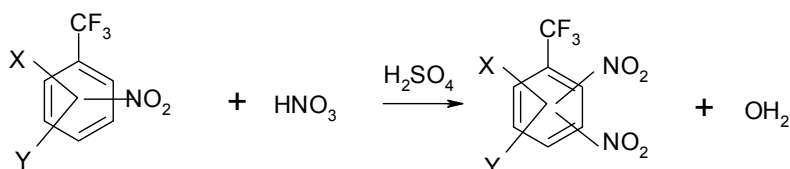
Quando non sono direttamente posti in commercio tali quali, i derivati del Benzotrifluoruro sono ulteriormente trasformati mediante processi di:

- Nitrazione;
- Clorurazione dell'anello;
- Idrolisi (Lavorazione eseguita al reparto FA);
- Ammidazione (Lavorazione eseguita al reparto FA).

Nitrazione (Punto di emissione E19)

Uno o più gruppi nitrici possono essere introdotti nei derivati del Benzotrifluoruro mediante reazione con acido nitrico in presenza di oleum o acido solforico secondo le seguenti reazioni:





con X e Y= Cl, F, H

La reazione è realizzata aggiungendo il composto organico alla miscela solfonitrica (miscela di acido nitrico 98 % e acido solforico o oleum) e mantenendo la temperatura entro limiti prefissati, tra 20 e 125 °C. Sia l'oleum che l'acido solforico agiscono da solventi e disidratanti.

La reazione di nitratura è condotta in reattori di acciaio inossidabile operanti a pressione atmosferica e dotati di serpentino interno per il riscaldamento o il raffreddamento al fine di consentire il controllo della temperatura.

Completata la reazione, la fase organica viene separata per stratificazione, neutralizzata e lavata con acqua. Le acque basiche di neutralizzazione e lavaggio, nelle quali si concentrano i sottoprodotti di reazione, vengono trattate all'interno dell'impianto mediante ossidazione con acqua ossigenata, in presenza di Sali ferrosi e successivo invio all'impianto di trattamento acque dello stabilimento. (scarico B)

Gli acidi solforici esausti di nitratura, raccolti a parte, sono depurati delle quantità residue di ossido di azoto mediante trattamento con urea e quindi ceduti a ditte esterne. Tutte le emissioni aeriformi vengono inviate all'impianto di termossidazione a servizio del punto di emissione E19.

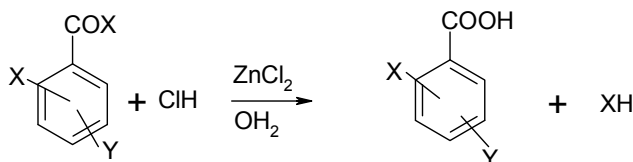
Clorurazione in anello-(Punto di emissione E19)

La clorurazione dell'anello dei derivati dei clorobenzotrifluoruri è ottenuta mediante reazione con cloro in presenza di cloruro ferrico che agisce da catalizzatore.

Completata la clorurazione, il prodotto di reazione è inviato alla distillazione frazionata. In tal modo, si recupera il derivato del clorobenzotrifluoruro che non ha reagito ed il composto cloroderivato finale. Il derivato del clorobenzotrifluoruro viene inviato al riciclo, il cloroderivato finale è sottoposto a lavaggio con soluzioni alcaline prima di essere posto in commercio. Le soluzioni di lavaggio sono inviate all'impianto interno di trattamento acque (PUNTO DI SCARICO B)-I residui di caldaia (CER 07 07 07*), costituiti dai policloroderivati del benzotrifluoruro, sono inviati presso il serbatoio a servizio dell'impianto di incenerimento (PUNTO DI EMISSIONE E19) mentre il catalizzatore separato dai fondi di distillazione (CER 16 08 07*) viene provvisoriamente stoccato presso il deposito temporaneo (operazione D15) in attesa dello smaltimento presso centri esterni autorizzati. L'Acido Cloridrico, sottoprodotto della reazione, viene assorbito in acqua e commercializzato come soluzione acquosa al 30%. Il cloro non reagito viene inviato invece alla neutralizzazione mediante idrossido di sodio che produce ipoclorito di sodio in soluzione acquosa che viene commercializzata.

Idrolisi

I fluoruri di trifluorometilcarbonile, ottenuti dalla fotoclorurazione e fluorurazione degli acidi toluencarbossilici, sono idrolizzati ad acidi trifluorometilbenzoici mediante idrolisi acida in presenza di Cloruro di Zinco/Ferro come catalizzatore. Le acque madri dell'idrolisi, nonché le acque di lavaggio, sono inviate all'impianto di trattamento acque dello stabilimento.



con X e Y= Cl, F, H

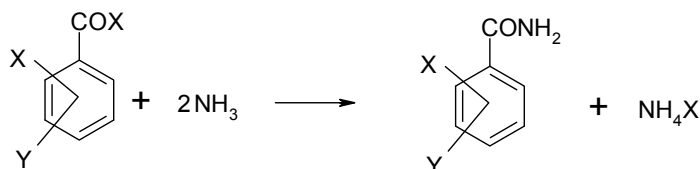
Le emissioni aeriformi generate dalla lavorazione contengono acido cloridrico. Esse vengono inizialmente assorbite in acqua con la produzione di acido cloridrico che viene commercializzato come soluzione acquosa al 30%. Le emissioni residue vengono quindi trattate dall'impianto di abbattimento a servizio del camino E3.

La lavorazione produce anche delle soluzioni di lavaggio che vengono inviate all'impianto interno di trattamento acque (SCARICO B)

Vengono inoltre generati dei rifiuti costituiti da fondi di distillazione (CER 07 07 07*) che vengono provvisoriamente stoccati presso il deposito temporaneo (operazione D15) in attesa dello smaltimento presso centri esterni autorizzati, ed acque madri (CER 07 07 01*) che vengono inviate presso centri esterni autorizzati.

Ammidazione (Punto di emissione E3)

La reazione avviene tra il Cloruro/Fluoruro di un acido e l'ammoniaca anidra o in soluzione acquosa. L'acido cloridrico/fluoridrico che si sviluppa dalla reazione viene salificato dall'ammoniaca in eccesso per formare il Cloruro/Fluoruro di Ammonio.

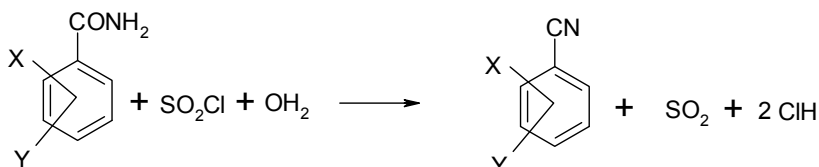


con X = Cl, F, H e Y = F, -CF₃, H

La lavorazione genera dei reflui acquosi, la prima acqua di reazione viene raccolta a parte ed inviata a smaltimento esterno presso centri autorizzati come rifiuto (CER 07 07 01*), mentre le acque di lavaggio vengono inviate all'impianto interno di trattamento acque (PUNTO B). Le emissioni aeriformi vengono inviate ai sistemi di abbattimento a servizio del punto di emissione E3.

Disidratazione

Il derivato della Benzammide viene sottoposto a disidratazione per ottenere il corrispettivo nitrile in presenza generalmente di un solvente. Questo è separato dal solvente mediante evaporazione ed è successivamente purificato mediante distillazione e quindi commercializzato.

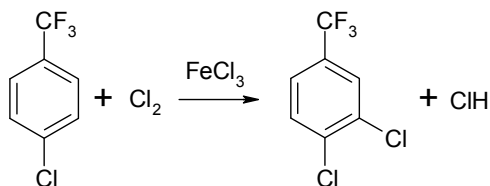


con X = Cl, F, H e Y = F, -CF₃, H

La lavorazione genera dei reflui acquosi che vengono inviati all'impianto interno di trattamento acque (PUNTO DI SCARICO B). Le emissioni aeriformi vengono inviate ai sistemi di abbattimento a servizio del punto di emissione E3 previo trattamento con acqua ossigenata per ossidare l'anidride solforosa ad acido solforico. La lavorazione genera anche dei rifiuti quali il solvente di reazione (che viene ridistillato più volte per essere riutilizzato nel corso della lavorazione fino a quanto le specifiche qualitative lo consentono) CER 07 07 04* ed i fondi di distillazione CER 07 07 07* che vengono provvisoriamente stoccati presso il deposito temporaneo (operazione D15) in attesa dello smaltimento presso centri esterni autorizzati.

Impianto 3,4-Dicloro-Benzotrifluoruro (Punto di Emissione E19)

La clorurazione del 4-Cloro-Benzotrifluoruro proveniente dalla fase di Fluorurazione a 3,4-Dicloro-Benzotrifluoruro è realizzata in presenza di un catalizzatore secondo la seguente reazione:



Le emissioni aeriformi generate dalla lavorazione contengono acido cloridrico e cloro non reagito. Esse vengono inizialmente assorbite in acqua con la produzione di acido cloridrico che viene commercializzato

come soluzione acquosa al 30%. Il cloro non reagito, che non si assorbe nell'acqua, viene inviato invece alla fase successiva di neutralizzazione mediante idrossido di sodio che genera ipoclorito di sodio in soluzione acquosa che viene commercializzata. Le emissioni residue vengono quindi trattate dall'impianto di termossidazione (punto di emissione E19).

La lavorazione produce anche delle soluzioni di lavaggio che vengono inviate all'impianto interno di trattamento acque (PUNDO DI SCARICO B)

Vengono inoltre generati dei rifiuti costituiti da fondi di distillazione (CER 07 07 07*) che sono inviati presso il serbatoio a servizio dell'impianto di incenerimento (PUNTO DI EMISSIONE E19) mentre il catalizzatore separato dai fondi di distillazione (CER 16 08 07*) viene provvisoriamente stoccato presso il deposito temporaneo (operazione D15) in attesa dello smaltimento presso centri esterni autorizzati.

Tutte le apparecchiature dell'impianto sono chiuse e collegate ad un impianto di aspirazione. I gas aspirati sono convogliati agli impianti di trattamento (termocombustore) (camino E19). Un sistema di raccolta e drenaggio colaticci e spandimenti eventuali consente il convogliamento degli stessi all'impianto di trattamento esistente (scarico B).

Attività di Ricerca e Sviluppo

Presso il sito è presente un'attività di ricerca e sviluppo che si concretizza presso alcuni laboratori e presso un impianto pilota. L'impianto pilota è suddiviso a sua volta in più sezioni al fine di testare l'applicazione delle tecnologie della società nei confronti di nuove molecole:

- Sezione di fluorurazione: sono presenti dei reattori di fluorurazione e delle celle di elettrofluorurazione;
- Sezione polveri: sono presenti delle apparecchiature in grado di testare le cere fluorurate;
- Sezione di idrogenazione: è presente un reattore di idrogenazione per piccole attività;
- Sezione di Grignard: è presente un reattore per la conduzione delle reazioni di Grignard;
- Sezione multipurpose: sono presenti diverse apparecchiature in grado di utilizzare tutte le tecnologie presenti presso lo stabilimento.

Le emissioni generate dall'impianto pilota vengono convogliate in parte al sistema di abbattimento a servizio del camino E2 (sezione di fluorurazione e polveri) mentre le altre sezioni vengono convogliate al sistema di abbattimento a servizio del camino E3. Tutti gli effluenti liquidi sono inviati all'impianto interno di trattamento delle acque mentre i rifiuti, principalmente costituiti da acque madri (CER 07 07 01*), solventi esausti (CER 07 07 03*, 07 07 04*) e fondi di distillazione (CER 07 07 07*), vengono provvisoriamente stoccati presso il deposito temporaneo (operazione D15) in attesa dello smaltimento presso centri esterni autorizzati.

Emissioni in atmosfera

I punti di emissione soggetti ad autorizzazione presenti nello stabilimento sono di seguito elencati e descritti:

Emissioni principali

- Il camino E3 convoglia gli effluenti relativi alla produzione fluoro aromatici e all'impianto pilota;
- Il camino E17 convoglia i reflui derivanti dalla combustione degli stream gassosi e liquidi, contenenti fluoro, provenienti dall'elettrofluorurazione e attività correlate
- Il camino E18 convoglia i reflui provenienti dai serbatoi di stoccaggio di composti chimici inorganici e dall'attività di carico e scarico delle autobotti e aspirazioni dell'impianto di trattamento acque e vasca di emergenza.
- I camini E6, E7, E8 sono asserviti alla Centrale termica, costituita da 3 caldaie, ciascuna di potenza termica di circa 2 MW, alimentate, esclusivamente a gas naturale, per la produzione di vapore esercito a 10 bar.
- Il camino E19 convoglia in atmosfera i reflui gassosi provenienti dall'impianto di termocombustione, che tratta le correnti gassose provenienti dalla produzione di benzotrifluoruri e derivati e rifiuti pericolosi, identificati con W9 (come da denominazione interna – ex R9), generati anch'essi dalla produzione di benzotrifluoruri e derivati. Il camino E19 è asservito da un Sistema di Montoraggio in Continuo delle Emissioni per controllo degli inquinanti HCl-HF-CO-SOx- NOx –TOC

Emissioni secondarie

- E1A, E1B: ricevono le emissioni di emergenza per il deposito cloro;
- E2 riceve le emissioni generate dalla rottura dei dischi di frattura della sezione elettrofluorurazione e le emissioni generate dalla sezione di fluorurazione dell'impianto pilota

- E4 riceve gli sfiati provenienti dal termocombustore in caso di fuori servizio del medesimo
- E20 riceve le emissioni derivanti da eventuali perdite all'interno del deposito di acido fluoridrico e quelle provenienti dalla rottura di dischi di frattura dei serbatoi di acido fluoridrico
- E21 riceve le emissioni provenienti dalla rottura di dischi di frattura dei reattori di fluorurazione
- Emissioni dai gruppi elettrogeni di emergenza alimentati a gasolio

Oltre ai suddetti camini, sono presenti altre emissioni convogliate non soggette ad autorizzazione, descritte in apposita planimetria a disposizione in stabilimento. :

Emissioni diffuse

Emissioni da impianto trattamento fanghi dell'impianto di depurazione

Effluenti Liquidi

Gli scarichi idrici dello Stabilimento sono costituiti da:

- Scarichi in pubblica fognatura (tre punti di scarico) di:
 - Reflui civili (servizi e mensa)
 - Scarichi industriali
 - Acque pluviali, le acque di prima pioggia previo trattamento, le altre direttamente
- Scarichi in acque superficiali (torrente Poscola) di:
 - Acque di raffreddamento

Le acque di processo, unite a quelle di supero provenienti dal processo di raffreddamento, subiscono un trattamento chimico-fisico, prima di essere scaricate nella fognatura consortile. Sono monitorate quotidianamente, sono presenti due campionatori, uno per il controllo da parte del Consorzio Alto Vicentino Servizi, l'altro per le analisi giornaliere interne.

Lo scarico delle acque di raffreddamento in acque superficiali è dotato di misuratore di portata, le analisi vengono effettuate 3/4 volte all'anno. Presso questo scarico è inoltre presente un misuratore in continuo di TOC, pH, cloro e temperatura in grado intercettare lo scarico deviando le acque presso l'impianto interno di trattamento di chimico fisico delle acque reflue in caso di superamento delle soglie pre impostate di allarme. Le acque di prima pioggia provenienti da tetti e strade vengono raccolte e depurate, la successiva acqua tramite by pass va direttamente allo scarico in fognatura. Le acque provenienti dalle zone operative vengono sempre trattate e scaricate nella fognatura consortile.

Produzione di rifiuti

Le principali tipologie di rifiuti prodotte dallo stabilimento sono:

- _ solventi (inviati a recupero e/o smaltimento);
- _ fondi di distillazione (termodistrutti internamente);
- _ fondi di distillazione contenenti solidi (inviati alla termodistruzione all'estero);
- _ fanghi impianto trattamento acque (inviati in discarica all'esterno);
- _ altri rifiuti da attività varie anche non strettamente legati ai processi chimici.

I rifiuti sono stoccati in apposite aree in funzione della loro provenienza:

- _ in un'area recintata, pavimentata e coperta, dotata di pavimento in pendenza e pozzetto di raccolta di eventuali spandimenti;
- _ in un'area pavimentata e coperta, dotata di pavimento in pendenza e canaletta di raccolta di eventuali spandimenti;
- _ in un'area pavimentata dotata di pavimento in pendenza e canaletta di raccolta di eventuali spandimenti.