

COMUNE DI MAGLIE

PROVINCIA DI LECCE

Riscontro nota Provincia di Lecce n. 21735/2019 e modifica dell'Autorizzazione Unica Ambientale n°853 del 18/12(2015 per il rilascio dell'autorizzazione alle emissioni in atmosfera e allo scarico delle acque meteoriche

RELAZIONE TECNICA UTILIZZAZIONE SOLUZIONE ACQUOSA ACIDO SOLFORICO

Lecce, NOVEMBRE 2019

IL PROGETTISTA

Studio ECO - PRO

Ing. Luigi Antonazzo

Via Gaspare Papatodero, n. 24– 73100 – Lecce

.....

Ordine Ingegneri Prov. Di Lecce, n. 3190

P.I. 04653490757

RELAZIONE TECNICA UTILIZZAZIONE SOLUZIONE ACQUOSA ACIDO SOLFORICO

Sommario

1.1.	Premessa.....	3
1.2.	L'attività della Tarantino Concimi	3

RELAZIONE TECNICA UTILIZZAZIONE SOLUZIONE ACQUOSA ACIDO SOLFORICO

1.1. Premessa

La Tarantino Concimi opera un semplice processo di formulazione delle sostanze chimiche presenti nel suo magazzino materie prime senza generare nessuna trasformazione chimica. Come conseguenza la stessa Tarantino Concimi opera in quanto i suoi sistemi di abbattimento dei fumi si sono dimostrati appropriati come risulta dalle relazioni periodiche inviate agli enti competenti.

In particolare la Tarantino Concimi S.r.l. è legittimata alla produzione dai seguenti titoli e autorizzazioni:

- **agibilità rilasciata in data 07 novembre 2002 prat. n.58/1998, Ril. Uff.Tec. Com. Maglie;**
- **autorizzazione alle emissioni in atmosfera n.156 del 08.11.1999, Ril. Regione Puglia;**
- **S.C.I.A. n. 6/2013 prot. n. 744 del 13.01.2014 Comune di Maglie;**
- **AUTORIZZAZIONE UNICA AMBIENTALE (A.U.A.) N. 853 del 18.12.2016 rilasciata dal SUAP Comune di Maglie;**

La Tarantino Concimi S.r.l. ha recentemente installato una caldaia a gas per la produzione di vapore saturo e installato un serbatoio per contenere acido solforico in soluzione fino all'82%

I contenuti riguardanti le modifiche impiantistiche si ritrovano nelle tavole grafiche allegate alla presente comunicazione.

1.2. L'attività della Tarantino Concimi

L'impianto per la produzione di fertilizzanti granulari della Tarantino Concimi s.r.l., sito nella zona industriale di Maglie (LE), opera secondo il principio della miscelazione di materie prime polverulente e/o cristalline che vengono poi granulate tramite un tamburo rotante in cui avviene la formazione del germe dei granuli e successivo completamento del processo in un cilindro essiccatore ed uno raffreddatore.

Le miscele realizzate sono costituite da materie prime di natura salina inorganica e polveri di origine organica (ammendanti organici) e/o ureica (urea). Le sostanze saline, in presenza di umidità, agglomerano molto facilmente fra loro formando granuli utili allo scopo. Gli ammendanti organici e l'urea subiscono questo processo più difficilmente. Per favorire il processo di agglomerazione in granuli alla miscela complessiva tra polvere (urea o ammendante organico) e sali inorganici, viene utilizzata acqua acidulata mediante utilizzo di acido solforico in soluzione max 56% in peso. La presenza di acido solforico in soluzione acquosa favorisce la formazione di nuovi germi cristallini all'interno della componente organica ed ureica, che quindi viene parzialmente salificata.

Le soluzioni acquose di acido solforico, certamente fino alla concentrazione del 96%, non presentano colore, odore e non sviluppano fumi o vapori acidi. L'acido solforico diventa

RELAZIONE TECNICA UTILIZZAZIONE SOLUZIONE ACQUOSA ACIDO SOLFORICO

“fumante” solo per concentrazioni superiori al 98% e in condizioni anidre, specialmente se saturo o sovra-saturo di anidride solforica (oleum ~ 102 % in acido solforico o 10 % in SO₃).

In azienda la soluzione acquosa di acido solforico, sin dal suo acquisto, è incolore, inodore e non può sprigionare vapori acidi in nessun caso, sia a impianto fermo che in funzione. Questo è vero per le ragioni espresse in precedenza e, a maggior ragione, perché la soluzione viene acquistata già diluita a circa il 50 % in peso in acqua.

Tale soluzione è presente in azienda come ausiliario e non come materia prima. La massima quantità di stoccaggio che può essere raggiunta in azienda è di 6 m³. La soluzione acquosa è allocata unicamente nel serbatoio (da 6 m³) in linea-impianto. Non sono presenti in azienda ulteriori serbatoi di stoccaggio per l'acido solforico in soluzione acquosa o sue soluzioni.

Il serbatoio in linea-impianto è collocato in apposita vasca di contenimento, la quale contiene anche le pompe di rilancio all'impianto di granulazione. La soluzione acquosa acidulata al 50% viene inoculata all'interno del mescolatore/granulatore con una portata variabile che dipende dalla tipologia di miscela che è in fase di produzione. Mediamente il flusso si attesta a circa 0,5 litri/minuto.

Le quantità di soluzione acquosa di acido solforico utilizzate nella produzione sono millesimali. Nella tabella che segue viene messo in evidenza il rapporto di massa tra la sommatoria dei prodotti finali ed il consumo della soluzione acquosa acidulata.

Per un produzione reale su 50 gg/anno si utilizzano le seguenti materie:

Prodotti totali/ annuo (t/anno)	Materie ausiliarie	Consumi annui	% ausiliari/prime
	Acido solforico in soluzione acquosa 60 % in peso	23.500 kg/anno	0,58
	Acqua di processo per la granulazione	400 t/anno	10
Polveri di fertilizzanti contenuti: <ul style="list-style-type: none">• N (AZOTO)• P (FOSFORO)• K (potassio)		4.000 tonnellate	

6. Ruolo tecnologico dell'acido solforico diluito in soluzione acquosa

Nell'azienda Tarantino Concimi S.r.L. non vengono realizzate trasformazioni chimiche. Il processo produttivo prevede unicamente il mescolamento meccanico di materie prime acquistate dell'industria chimica.

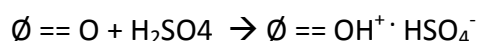
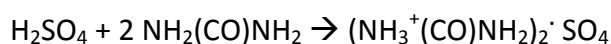
Laddove le materie prime rappresentano il contenuto e la composizione del prodotto finale, le materie ausiliari servono solamente a migliorare alcuni aspetti tecnologici dei granuli di concime composito, come la durezza e la coesione del granulo.

RELAZIONE TECNICA UTILIZZAZIONE SOLUZIONE ACQUOSA ACIDO SOLFORICO

In particolare le materie ausiliarie utilizzate dalla Tarantino Concimi sono acqua, acido solforico in soluzione acquosa e cera liquida. L'acido solforico in soluzione acquosa e l'acqua vengono aggiunte distintamente, all'interno del mescolatore/granulatore, tramite gocciolatoi appositamente dedicati. La cera liquida viene aggiunta nella fase finale della produzione dei granuli¹ e ha il ruolo di evitare fenomeni di impaccamento del prodotto finito. L'acqua è indispensabile per la formazione dei granuli.

Si precisa che il punto di inoculazione dell'acido solforico in soluzione acquosa è a monte del granulatore ovvero laddove vengono inserite dall'elevatore le polveri miscelate. Tale stadio produttivo, nel quale non vi è produzione di polveri, è privo di qualsiasi punto di captazione e/o aspirazione di aria, pertanto non contribuisce alle emissioni convogliate nel punto di emissione E1. Stessa cosa dicasi per l'ultimo stadio di processo in cui si filmano i granuli così ottenuti tramite l'irrorazione di una cera liquida con lo scopo di evitare problemi eventuali di impaccamento del prodotto a causa delle sue caratteristiche igroscopiche e dunque permetterne uno stoccaggio senza perdita di caratteristiche di durezza e tenuta del granulo. In questo stadio come per lo stadio di granulazione non vi sono aspirazione e/o captazione di aria. Pertanto anche lo stadio finale di filmaggio non contribuisce alle emissioni in atmosfera convogliate nel punto E1.

L'acido solforico dunque serve per migliorare la compattezza del granulo. Questo effetto è dovuto all'aumento di legami ionici e forze di Van der Waals nelle componenti organiche presenti nelle miscele di concimi organo-minerali. Tale aumento è indotto dalla protonazione dei gruppi carbonilici e ossidrilici dei polifenoli complessi da sansa sterile oppure dell'azoto ammidico dell'urea, i quali hanno come controione il solfato.



Quindi l'acido solforico presente nella soluzione acquosa rimane inglobato all'interno della fase solida sotto forma di solfato non volatile, all'interno della massa in granulazione, grazie ai processi di protonazione descritti in precedenza in quanto cineticamente favoriti, impedendo qualsiasi altra forma di reazione chimica.

Il suo utilizzo garantisce il minore consumo di acqua di processo e ottimizza i consumi energetici per l'essiccazione del prodotto riducendo le emissioni di CO₂ al camino.

Per quanto già detto in precedenza la soluzione acquosa di acido solforico utilizzata, non può per sua natura e per l'uso fatto, sprigionare vapori acidi.

D'altro canto è da escludere anche il trascinamento meccanico di microscopiche goccioline di soluzione acquosa acida per acido solforico, dovute al flusso di aria e gas attraverso il granulatore e l'essiccatore.

Il trascinamento di soluzione (in aerosol) è da escludere per due motivi: in primo luogo le piccole percentuali di utilizzo di soluzione acida, ne farebbero comunque un fenomeno estremamente

¹ Si precisa che la fase di mescolamento/granulazione, interessata dall'aggiunta della soluzione acidulata con acido solforico, non è oggetto di captazione o aspirazione da parte dell'impianto che convoglia nel punto di emissione E1.

RELAZIONE TECNICA UTILIZZAZIONE SOLUZIONE ACQUOSA ACIDO SOLFORICO

marginale, anche se l'acido solforico non venisse assorbito dalla massa di miscela organico/inorganico. In secondo luogo l'acido solforico in soluzione acquosa viene effettivamente fissato come solfato contro-ione sia dall'urea che dalle altre componenti organiche complesse (le quali si ricorda essere ammendanti del suolo per cui ricche di densità ionica e sempre in presenza di grandissime quantità di Ca ed altri macroelementi cationici). D'altro canto se così non fosse non si avrebbe il fenomeno desiderato relativo all'aumento di compattezza dei granuli.

Pertanto i fumi in emissione non sono acidi per acido solforico. Al limite il pH può essere, in base alle miscele prodotte, neutro o sub-acido ($\text{pH} = 5,5-6,8$) per effetto di idrolisi ad opera dei Sali impiegati o degli ammendanti organici. Questi composti sono allo stato solido e possono essere trattenuti da un sistema di abbattimento per le polveri. La Tarantino Concimi ha adottato un sistema di abbattimento polveri costituito da cicloni che portano le polveri emesse al camino al di sotto dei valori soglia previsti dalle autorizzazioni rilasciate conseguendo quindi gli obiettivi di salvaguardia ambientale richiamati dalla normativa vigente e a valle del sistema un ulteriore attacco ai componenti presenti nell'aria espulsa dall'impianto di raffreddamento mediante un filtraggio a amniche meglio descritto nelle tavole n.5 e n.6.

Si precisa che questo processo produttivo non prevede utilizzo di nitrato ammonico o soluzioni nitrato ammonico-acido solforico acquoso.

Non essendoci la possibilità di emissione di vapori acidi, né dal camino, né dal piccolo serbatoio in linea di non stoccaggio, della soluzione acquosa di acido solforico, il sistema di abbattimento provvede alla ulteriore depolverazione dell'aria da immettere in atmosfera.

Inoltre l'uso dell'acqua acidulata riduce la volatilizzazione dell'ammoniaca in quanto la cattura. Pertanto l'azione dell'acido solforico in soluzione acquosa è quella di favorire l'agglomerazione della componente organica ed ureica per aumento di forza ionica. La miscela umida, passando nel cilindro essiccatore, elimina poi l'acqua trasformandosi in massa granulare "free flowing". Il successivo passaggio nel cilindro raffreddatore completa l'essiccazione ed evita che l'elevata temperatura possa innescare fenomeni indesiderati (es.: impaccamento). Da quanto sopra descritto, appare chiaramente che nell'impianto della Tarantino Concimi s.r.l. viene effettuata una semplice operazione di miscelazione e granulazione di materie prime. Le reazioni chimiche di salificazione, aventi luogo ad opera dell'acido solforico in soluzione acquosa, non sono ai fini produttivi di nuove sostanze ma ai fini di incrementare dell'efficacia dell'agglomerazione tra sostanze già esistenti. Inoltre si precisa che la presenza e l'utilizzo dell'acido solforico in soluzione acquosa è esiguo, molto al di sotto del rapporto stechiometrico in relazione alla quantità delle sostanze che salifica. Infatti è sufficiente l'incremento di poche frazioni di unità percentuali di sale, nella componente organica ed ureica, per ottenere il risultato desiderato. L'acqua acidulata con acido solforico addizionata nel tamburo rotante ha infatti la mera funzione di impastare i materiali per ottenere la granulazione che si basa sul principio del "wet and dry". Premesso che i quantitativi di acido solforico sono minimi rispetto alla massa di materiale che viene sottoposto a processo di granulazione, tale acido rimane all'interno dei granuli sotto forma di solfati (ammonio, calcio, potassio) e non ha alcuna possibilità di essere rilasciato all'esterno

RELAZIONE TECNICA UTILIZZAZIONE SOLUZIONE ACQUOSA ACIDO SOLFORICO

dell'impianto di produzione. Per quanto già detto in precedenza la soluzione acquosa di acido solforico utilizzata, non può per sua natura, sprigionare vapori acidi.

Come già esposto è da escludere anche il trascinamento meccanico di microscopiche goccioline di soluzione acquosa acida per acido solforico, dovute al flusso di aria e gas attraverso il granulatore e l'essiccatore.

Continuando il ragionamento si precisa che in alcuni casi la modalità di azione di una sostanza che svolge una funzione specifica implica una reazione chimica. Lo scopo non è produrre la sostanza che viene così formata, ma per esempio promuovere processi come aggregazione, adesione. Di conseguenza, a condizione che questa reazione non sia un processo di fabbricazione deliberato della sostanza o delle sostanze che risultano da questa reazione chimica, esse non devono essere considerate come produzioni di sostanze (da registrare a fini REACH) dato che i rischi delle sostanze generate saranno stimati attraverso la valutazione dei precursori della reazione. Per questo motivo, l'attività della ditta Tarantino Concimi non è ascrivibile a quelle di simili industrie chimiche del settore fertilizzanti in quanto i prodotti finiti non sono sostanze chimiche come intese dal D.Lgs. 152/2006 s.m.i., ma semplici miscele in cui sono distinguibili i costituenti di partenza, ai quali ci si può ricondurre nuovamente scomponendo la miscela prodotta. È importante notare che l'esenzione prevista dal Reg. CE 1907/2006 si applica unicamente alle (eventuali) sostanze generate quando le sostanze elencate nell'allegato V, paragrafo 4, lettere a) e b) agiscono secondo quanto previsto. Di contro, le sostanze sono soggette a registrazione se la reazione chimica costituisce parte del processo di fabbricazione della sostanza risultante che viene ulteriormente lavorata o immessa sul mercato in quanto tale, contenuta in miscele o in articoli.

Vediamo in dettaglio, i diversi modi di agire della soluzione acida impiegata dalla ditta Tarantino Concimi, al fine di dimostrare che, non essendoci produzione industriale di fertilizzanti a base di fosforo, azoto o potassio (come stabilito nel citato Allegato VIII del D.Lgs. 152/2006), ma semplice sito di formulazione di miscele fertilizzanti.

Un agente stabilizzante è una sostanza che, quando viene aggiunta, impedisce cambiamenti indesiderati di altre sostanze. Mentre l'agente stabilizzante in quanto tale è soggetto a registrazione, le eventuali sostanze generate dalla reazione chimica in cui l'agente stabilizzante agisce secondo quanto previsto, sono esentate dalla registrazione a condizione che esse non siano fabbricate o immesse sul mercato in quanto tali.

Un agglomerante è una sostanza che lega particelle solide l'una con l'altra per formare un agglomerato. Il processo di agglomerazione può implicare reazioni chimiche tra l'agglomerante e le particelle solide da agglomerare. Mentre l'agglomerante in quanto tale è soggetto a registrazione, le sostanze generate dalla reazione chimica in cui l'agglomerante agisce secondo quanto previsto, sono esentate dalla registrazione a condizione che esse non siano fabbricate o immesse sul mercato in quanto tali.

Un legante è una sostanza utilizzata per legare diversi aggregati e altre particelle gli uni con le altre e in questo modo conferire maggiore resistenza al materiale. La reazione che ha luogo può essere chimica o fisica. Mentre il legante in quanto tale è soggetto a registrazione, le sostanze

RELAZIONE TECNICA UTILIZZAZIONE SOLUZIONE ACQUOSA ACIDO SOLFORICO

generate dalla reazione chimica in cui il legante agisce secondo quanto previsto sono esentate dalla registrazione a condizione che esse non siano fabbricate o immesse sul mercato in quanto tali.

Un neutralizzatore di pH è una sostanza utilizzata per aggiustare il valore del pH di una soluzione, in genere una soluzione acquosa, al livello previsto. Un neutralizzatore del pH non deve necessariamente essere utilizzato per ottenere un pH neutro ma può in linea di principio essere utilizzato per ottenere un qualsiasi valore di pH. Il meccanismo di neutralizzazione si basa sulla reazione acido-base tra il neutralizzatore di pH e il prodotto da trattare. I prodotti di reazione derivanti dal neutralizzatore di pH sono esentati dalle disposizioni in materia di registrazione. Questo non si applica alla formazione deliberata di sali a partire da acidi o basi.

Lecce, novembre 2019

Firma

Ing. Luigi Antonazzo