

# La TIOXIDE (Scarlino, Livorno)

## LA STORIA DELLO STABILIMENTO

L'insediamento industriale di Scarlino (GR) risale all'inizio degli anni '60.

Lo sviluppo dell'area industriale è legato alla realizzazione del processo chimico - siderurgico di sfruttamento integrale delle pirite delle Colline Metallifere, progetto risalente alla fine degli anni '50 e avviato nel 1960-1962 dalla Società "Montecatini". Lo scopo di tale iniziativa era legato allo sfruttamento integrale del minerale pirite, che prevedeva da un lato la produzione di solforico destinato al mercato nazionale, e dall'altro, "pellets" di ossido di ferro, mediante la lavorazione delle ceneri di pirite, da destinare alla vicina industria siderurgica Acciaierie di Piombino (LI).

Dal 1969-1970 si sono poi susseguiti differenti assetti societari e di proprietà, a partire dalla fusione tra le aziende "Montecatini" ed "Edison" (da cui nacque la "Montedison"), dove confluirono sia le attività minerarie che lo Stabilimento, poi passate dalla "Montedison" all'Ente Statale EGAM, nel 1973.

Nell'ambito EGAM viene costruita una specifica Società "Solmine" alla quale sono affidati il patrimonio e la gestione del complesso minerario e chimico. La Società Italiana di Biossido di Titanio (SIBIT), sempre del Gruppo Montedison costruisce un nuovo stabilimento per la produzione di biossido di titanio, all'interno dell'area industriale di Scarlino, che cede successivamente, nel 1984 alla Tioxide Europe S.r.l., oggi denominata Huntsman Tioxide, dal nome del gruppo americano che ha rilevato lo stabilimento.

Il ciclo di produzione integrato ha operato con assoluta continuità per oltre vent'anni, soddisfacendo completamente il fabbisogno del mercato nazionale di acido solforico e assicurando una percentuale di rilievo del fabbisogno nazionale di ossidi di ferro. Il complesso era in grado di produrre circa 710 mila tonnellate di acido solforico all'anno, 60 mila tonnellate di "oleum", circa 350 mila tonnellate di "pallets" di ossido di ferro e più di 150 milioni di chilowattora di energia elettrica, in parte riutilizzati nei processi di lavorazione ed in parte ceduti alla rete nazionale.

## LE DATE IMPORTANTI NELLA STORIA DELLO STABILIMENTO DAL 1972

- 1972 - Avviamento dell'impianto con ilmenite norvegese al 44% in  $TiO_2$ . Scarico in mare in superficie e in zona designata dell'effluente forte, unito al solfato ferroso ed ai residui solidi acidi di attacco. Neutralizzazione con calce e chiarificazione degli effluenti deboli prima della restituzione in mare, nel rispetto degli standard qualitativi successivamente fissati dalla Legge Merli.
- 1974 - Scarico in mare del solo effluente forte neutralizzato con calcare a 100 m di profondità in zona ad alto fondale (a 80 miglia da Scarlino). Accantonamento a terra, in bacini impermeabilizzati, del solfato ferroso e dei residui solidi acidi di attacco.
- 1976 - Alimentazione dell'impianto con ilmenite australiana al 55% di  $TiO_2$  per ridurre la produzione di solfato ferroso.
- 1980 - Alimentazione dell'impianto con scorie Richard Bay all'85% di  $TiO_2$  e cessazione della produzione di solfato ferroso. Messa a punto dell'impianto di filtrazione e lavaggio dei residui di attacco, trasformati in "rifiuti speciali" esenti da acidità. Neutralizzazione degli effluenti deboli con soda caustica e drastica riduzione della produzione di fanghi di chiarificazione.
- 1982 - Avviamento della rete consortile di monitoraggio della qualità dell'aria.
- 1984 - La fabbrica italiana, entrata a far parte del Gruppo "Tioxide Europe S.r.l." alla fine del 1984, con sede a Scarlino, costituita dallo suo stabilimento e dai laboratori di analisi, ricerca e sviluppo.
- 1985 (fino al 1988) Elaborazione e presentazione dello studio di impatto ambientale e dei progetti di messa a terra dei gessi provenienti dalla neutralizzazione dell'effluente forte, approvato dalle Autorità Locali.
- 1988 - Installazione e avviamento dell'impianto per la filtropressatura dei gessi e loro messa a terra. Cessazione degli scarichi in mare dell'effluente forte. Inizio studi per la produzione del gesso bianco.
- 1990 - Avviamento dell'impianto per il recupero, liquefazione e vendita dell'anidride carbonica proveniente dalla neutralizzazione degli effluenti forti.
- 1992 - Avviamento di un impianto pilota per la produzione di 30.000 t /anno di solfato di calcio puro per l'industria della carta.
- 1993 - Inserimento delle scorie QIT come materia prima. Riduzione del livello di manganese nelle acque di scarico.
- 1995 - Avviamento di due impianti per il trattamento delle emissioni gassose. Con questi interventi l'emissione degli ossidi di zolfo è stata ridotta a quantità

inferiori a 10 kg SOx/ton(TiO<sub>2</sub>), come richiesto dalla Direttiva CEE n° 428/1989.

1998 - Installazione di analizzatori per il monitoraggio in continuo delle emissioni gassose e liquide.

1999 - Nasce l'Huntsman Tioxide dall'acquisizione da parte della Huntsman del business del biossido di titanio della ICI.

La Huntsman Tioxide in Europa, è responsabile dell'attività dei cinque impianti rispettivamente in Italia, Francia, Spagna e due in Inghilterra: è uno dei primi produttori mondiali ed europei nell'industria del biossido di titanio, ha nove unità produttive nei cinque continenti con un organico di oltre 3.000 dipendenti.

2017 - L'azienda al termine del mese di aprile, sarà messa in vendita all'asta e questo potrebbe comportare gravi danni sia per la produzione che per la ricaduta sul lavoro nella zona del golfo di Follonica, in quanto questo fatto potrebbe determinare un aumento della disoccupazione, sia direttamente per i lavoratori dell'azienda che per il cosiddetto indotto, dato che molte persone lavorano anche indirettamente con lo stabilimento.



## L'IMPIANTO PER LA PRODUZIONE DI BISSIDO DI TITANIO:

### DESCRIZIONE DEL PROCESSO PRODUTTIVO

Lo stabilimento Huntsman, situato a Scarlino (Gr), è il principale produttore di biossido di titanio in Italia.

L'uomo ha sempre utilizzato una vasta gamma di pigmenti presenti in natura per la colorazione e la decorazione degli oggetti; il biossido di titanio ( $TiO_2$ ) è il pigmento bianco più comunemente usato dal 1918, grazie alle sue eccellenti proprietà: ha la capacità di riflettere le radiazioni luminose e di assorbire le radiazioni ultraviolette, è chimicamente inerte, è stabile dal punto di vista termico e non è tossico.

Sostitutivo dei tradizionali pigmenti a base di altri ossidi metallici, oggi viene utilizzato in una vasta gamma di prodotti, sia di uso industriale che domestico.

Per la sua produzione vengono effettuati i seguenti processi di lavorazione, partendo da una materia prima, la roccia naturale ilmenite (che contiene fino al 50% titanio) o la scoria titanifera dell'estrazione del ferro (fino al 90% titanio), scelte in base ai prezzi di mercato:

1. Stoccaggio minerale
2. Macinazione
3. Fase di attacco
4. Decantazione
5. Filtrazione con presse
6. Idrolisi e precipitazione
7. Due filtrazione Moore
8. Calcinazione
9. Macinazione (secco e umido)
10. Rivestimento (Coating)
11. Filtrazione Krauss- Maffei
12. Essiccamento
13. Micronizzazione
14. Insaccamento



## 1. STOCCAGGIO MINERALE

La materia prima viene stoccata all'interno di un grande capannone, dove è suddivisa a partire dalla data di arrivo. Successivamente viene trasportata all'impianto di macinazione con dei montacarichi e un nastro trasportatore.

## 2. MACINAZIONE

Viene effettuata con mulini a sfere di acciaio; durante la rotazione del mulino la forza centrifuga trascina le sfere insieme al minerale verso l'alto.

Quando il peso delle sfere supera la forza centrifuga, si ha la loro caduta verso il basso; gli urti determinano la macinazione del minerale. Il minerale in uscita dal mulino è classificato in base alla dimensione delle particelle: quelle fini saranno inviate e stoccate in apposite tramogge, mentre quelle grosse ritorneranno al mulino per essere nuovamente macinate. Il macinato fine sarà utilizzato nella successiva fase di attacco.

## 3. FASE DI ATTACCO

Lo scopo dell'attacco chimico (reazione chimica esotermica) delle scorie titanifere con acido solforico è di convertire gli ossidi presenti nel minerale in solfati solubili. L'acido solforico ed il minerale macinato sono calati in un miscelatore che ha la funzione di omogeneizzatore.

Successivamente la soluzione è immessa in un reattore chiamato digestore.

Lo stabilimento possiede 8 reattori, suddivisi in quattro coppie, ciascuna delle quali è dotata di un camino per l'evacuazione dei fumi. Con questa operazione i solfati ottenuti passano in soluzione.



## 4. DECANTAZIONE

Completata la fase di attacco con l'acido solforico, il prodotto ottenuto viene scaricato in vasche dove, con aggiunta di opportuni flocculanti, il residuo, cioè il

minerale che non ha reagito, è separato per sedimentazione: il limpido viene spillato ed inviato ai filtri-prensa per essere ulteriormente purificato; i fanghi residui, sono accumulati nelle stesse vasche e dopo un certo numero di attacchi, sono inviati ad un apposito Impianto Trattamento Fanghi.

## 5. FILTRAZIONE CON PRESSE

Per questo tipo di filtrazione sono usati speciali filtri-prensa a precoat (dove nel rivestimento del filtro sono presenti opportuni coadiuvanti di filtrazione).

A filtrazione avvenuta il limpido, con un residuo di fango non superiore a 5 mg/L, è inviato a serbatoi di stoccaggio, pronto per passare all'idrolisi.

Il fango trattenuto dal filtro è inviato all'Impianto Trattamento Fanghi, insieme ai residui provenienti dalla fase di decantazione precedente.

## 6. IDROLISI E PRECIPITAZIONE

Il limpido contiene solfato di titanile ed altri solfati di titanio: aggiungendo acqua e riscaldandolo avviene l'idrolisi del composto, che comporta la precipitazione dell'ossido di titanio idrato. In soluzione rimangono tutti gli altri ioni metallici, compreso il titanio trivalente, che costituisce uno dei principali rifiuti prodotti dallo stabilimento. Per concludere il processo si alternano fasi di ebollizione, maturazione e diluizione. Alla fine si ottiene una sospensione di colore biancastro.

## 7. FILTRAZIONE MOORE n°1 e n°2 (fase "sbianca")

La sospensione ottenuta viene filtrata attraverso un filtro Moore, per separare il  $TiO_2$  idrato dalla soluzione solforica. Questa tecnica di filtrazione sfrutta filtri a foglie che lavorano sotto pressione, con una azione di lavaggio sul solido, che tuttavia non elimina tutte le impurità presente. Si procede quindi con una seconda fase "Sbianca" ed una ulteriore filtrazione Moore.



Dopo quest'ultima filtrazione, si ottiene gel di idrossido di titanile praticamente puro.

## 8. CALCINAZIONE

La calcinazione avviene all'interno di 3 forni rotativi alimentati in continuo, dove in circa 12 ore il prodotto passa dalla temperatura ambiente ad una temperatura di prossima a 950°C.

Il processo ha lo scopo di eliminare l'acqua e cristallizzare il prodotto solido.

## 9. MACINAZIONE (secco e umido)

Per ottenere la granulometria richiesta si effettua prima una macinazione EMKP a secco tramite cilindri rotatori, e successivamente una macinazione umida MSU del tipo "a sabbia".

## 10. RIVESTIMENTO (Coating)

Tramite varie operazioni effettuate a precise condizioni di acidità (pH), temperatura e tempo, la "matrice" ottenuta dal processo precedente viene ricoperta con materiali diversi dal TiO<sub>2</sub> (Alluminio, Silicio o Zirconio), per conferire o esaltare le diverse proprietà del prodotto.

## 11. FILTRAZIONE "KLAUSS-MAFFEI"

La sospensione proveniente dal coating viene filtrata nuovamente, attraverso filtri rotativi sottovuoto, seguendo il processo "Klauss - Maffei" per eliminare le acque madri. Successivamente la matrice viene lavata con acqua demineralizzata e addensata per ispessimento.

## 12. ESSICCAMENTO

La pasta di biossido di titanio ottenuta viene essiccata, tramite degli essiccatori a spruzzo, che emettono aria in controcorrente a 750°C. L'essiccamento della pasta è pilotato da un automatismo controllato attraverso temperatura di uscita dei gas dell'apparecchiatura. Il prodotto essiccato tramite trasporto pneumatico è inviato in tramogge di stoccaggio per la successiva fase di micronizzazione.

### 13. MICRONIZZAZIONE

Tramite la micronizzazione, il prodotto viene macinato in dei mulini a vapore che presentano un percorso circolare, dove sono immessi vapore ad alta pressione ed il pigmento. Le particelle del prodotto, sospinte dal vapore, urtano tra loro determinando la separazione meccanica (rottura) degli aggregati.

A valle del mulino è presente una serie di apparecchiature necessarie per la separazione del prodotto dal vapore.

Lo scopo di tale processo è quello ottenere un grado di finezza adeguato per il prodotto finale.

### 14. INSACCAMENTO

Il pigmento macinato è inviato in tramogge di stoccaggio per essere confezionato (in sacchi di carta da 25 kg movimentabili da una persona o in sacconi da 1000 kg (1 tonnellata) per le grandi applicazioni industriali; quindi i sacchi sono posti su pallets, in unità da una tonnellata, per facilitarne la spedizione.

Così confezionato il prodotto è inviato al magazzino di stoccaggio, pronto per essere inviato sul mercato o alle aziende che lo hanno richiesto.

## LA SICUREZZA NELL'IMPIANTO HUNTSMAN

La sicurezza nell'impianto Huntsman di Scarlino, in provincia di Livorno, per la produzione di biossido di titanio è un fattore molto importante. L'azienda punta a diventare un sito "**ZERO Harm**", che tradotto significa ZERO eventi a impatto negativo per persone, ambiente e comunità.

Uno strumento del programma ZERO Harm è il "**60 secondi check**", un blocchetto di fogli da compilare prima di compiere qualsiasi attività. Serve per individuare quali sono i potenziali rischi, cosa potrebbe succedere e come poterli evitare.

Durante una visita o durante le ore di lavoro è importante prendere visione della Guida Tascabile, in cui sono riportate le informazioni base di sicurezza, salute e ambiente, i numeri di emergenza e una mappa del sito.

I visitatori sono sempre accompagnati da un referente Huntsman che garantisce la sicurezza. L'azienda ha un Piano Generale di Emergenza, che comprende anche i



numeri telefonici per la sicurezza. In caso di chiamata di emergenza è necessario indicare il nome di chi chiama e specificare sinteticamente l'evento e la gravità della situazione.

Andiamo a presentare le regole e le procedure che sono seguite nello stabilimento.

### Procedura di emergenza

Il suono della sirena può indicare:

- Confinamento→ suono continuo di 3 minuti: recarsi in luoghi chiusi, chiudere porte, finestre ed impianti di condizionamento.
- Evacuazione→ 5 suoni intermittenti: recarsi presso l'area di incontro più vicina in base alla mappa, attenersi alle indicazioni del *Coordinatore di Prima Emergenza* e mettere in sicurezza le apparecchiature.

In caso di emergenza sono presenti anche dei respiratori. La segnalazione che l'emergenza in atto è indicata da una luce rossa. Quando l'emergenza sarà conclusa ci sarà un suono breve (15 secondi).

Ogni settimana viene fatta una prova della sirena, che viene fatta suonare per 15 secondi.

All'interno dell'impianto è presente un centro medico che fornisce assistenza infermieristica.

### Security aziendale

In tutto lo stabilimento è presente il personale di vigilanza (sia di giorno che di notte); ogni visita e ogni persona che entra viene registrata e tutto lo stabilimento è video sorvegliato. Il personale di vigilanza può effettuare controlli casuali su mezzi in ingresso o in uscita dallo stabilimento.

Per spostamenti pedonali devono essere utilizzati sempre i percorsi segnalati ed i corrimano per salire e scendere le scale. Deve essere rispettata la segnaletica stradale e di sicurezza presente.

All'interno è vietato fumare, utilizzare il cellulare, introdurre armi, droghe, alcolici e consumare cibo. È necessario utilizzare un abbigliamento consono per l'ambiente lavorativo (tuta di protezione e scarpe basse).

Per garantire una maggior sicurezza sono importanti l'ordine e la pulizia; le vie di fuga devono essere mantenute libere.

Il personale segue appositi corsi di formazione speciale e deve essere in possesso dell'attestato di avvenuta formazione.

### Accesso agli impianti

Uno dei principali rischi all'interno del sito di Scarlino è la presenza di sostanze chimiche pericolose (acidi e basi); per questo motivo è obbligatorio l'uso dei DPI (guanti, occhiali, elmetto, tuta).

Inoltre durante lo svolgimento di alcune reazioni specifiche è vietato l'accesso alla parte dell'impianto coinvolto e una sirena suona ad intervalli per tutta la durata delle reazioni.

I maggiori rischi per la sicurezza consistono in:

1. reazione violenta
2. rilascio di metano
3. rilascio di idrogeno ed esplosione
4. serbatoi in pressione
5. rilascio di fluidi corrosivi pericolosi

### Le regole salvavita

- i permessi di lavoro (adottare sempre un sistema di lavoro sicuro)
- gli spazi confinati (ci si può entrare solo dopo aver attivato il permesso di lavoro)
- i sistemi di interblocchi/allarmi (si possono rimuovere solo in presenza di autorizzazione)
- la messa in sicurezza (rispettare le procedure di isolamento delle energie pericolose e lavorare su apparecchiature isolate)
- protezione da cadute (lavorare in quota utilizzando i sistemi di protezione da cadute)
- le protezioni/barriere (rimuovere le protezioni solo con il permesso di lavoro e assicurarsi che le macchie abbiano le opportune protezioni)

## Gli Elmetti

Ogni lavoratore ha un elmetto di un colore specifico che permette una prima identificazione del ruolo della persona nello stabilimento. I colori ed il loro significato sono qui riportati:

- bianco: dipendenti, lavoratori, fornitori, tecnici
- blu: dipendenti di imprese esterne
- giallo: coordinatore prova emergenza
- rosso: addetti SPAE (squadra primo soccorso antincendio, evacuazione)

## **DESCRIZIONE DELLA VISITA TECNICA**

Dopo la presentazione delle norme di sicurezza sia in generale nell'ambiente di lavoro che nello stabilimento, per prepararci alla visita all'impianto ci hanno fatto indossare i DPI necessari: una tuta, gli occhiali protettivi, i guanti, l'elmetto antinfortunistico, e i copriscarpe.



Come prima tappa siamo andati a vedere il magazzino coperto dove veniva depositata la materia prima, l'ilmenite o scoria titanifera, che si presenta di colore nero.

Le quantità depositate erano enormi, e c'è anche una cospicua perdita di materiale difficilmente recuperabile.

Il minerale è poi trasportato da un montacarichi nelle altre zone dell'impianto.



Ci hanno poi illustrato il successivo passaggio, ovvero la macinazione della materia prima seguito dall'aggiunta di acido solforico concentrato. Questo stadio del processo detto attacco, trasforma i componenti dell'ilmenite in solfati solubili in acqua; ciò avviene all'interno di grandi reattori metallici, detti digestori.

Dopo siamo andati nell'edificio dello stabilimento, su più piani dove c'erano vasche di grandi dimensioni contenenti la massa che si origina nell'attacco: qui avviene l'idrolisi e la decantazione del solido, che si deposita sul fondo delle vasche.

Vicino a questa parte dell'impianto si trovava il laboratorio di analisi collegata da un sistema di posta pneumatica per lo scambio di informazioni e dei campioni da analizzare, inseriti in appositi contenitori: chi voleva analizzare un campione, doveva metterlo in una capsula, e poi attraverso il tubo del sistema pneumatico spediva il campione al laboratorio.

Siamo poi andati nel settore dove avviene la filtrazione "Moore". Qui ci sono varie vasche ed in ogni vasca vengono calate delle griglie metalliche sulle quali si deposita il gel di biossido di titanio. Quando queste griglie sono sollevate, sono ricoperte di questo composto, che ha colore bianco e consistenza pastosa. Attraverso lavaggi molto accurati il biossido di titanio allo stato di gel idrato è separato da tutte le altre impurità. Viene poi trattato con vari additivi per essere poi introdotto nei forni rotanti di calcinazione, dove il prodotto viene trattato a 900-1000 gradi centigradi. Questa zona è l'unica dell'impianto in cui il lavoro è fatto in modo manuale.



E' in questa fase che si forma il biossido di titanio solido, che poi per macinazione si trasforma in polvere finissima.

C'è poi un'ulteriore fase di lavaggio, quindi l'essiccamento; infine si ha la macinazione a getto fluido di vapore.

Il prodotto finito viene confezionato in sacchi grandi che vengono messi in deposito e successivamente spediti.