

SMALTIMENTO IN MARE DEI FANGHI PROVENIENTI DA ALCUNI
SETTORI DI PRODUZIONE DELLO STABILIMENTO DI ROSIGNANO

Studio delle possibilità di ricupero delle sostanze in essi contenute
in relazione al loro valore energetico ed economico

* * *

La presente relazione è una sintesi, forzosamente sommaria, di tutta una serie di studi ed esperienze che la Soc. SOLVAY & Cie ha sviluppato, da circa 50 anni, in relazione al trattamento dei fanghi provenienti dalla fabbricazione del carbonato di sodio.

Tali studi rispondevano alla duplice esigenza di ricercare le condizioni ottimali di processo che comportino una minor produzione di tali reflui e di porre in essere quelle modifiche necessarie allo smaltimento dei reflui stessi nelle condizioni operative più diverse, quali appunto si presentavano nei vari impianti del Gruppo in Europa.

INDICE DEGLI ARGOMENTI

1. NATURA DEL PROBLEMA

- 1.1. Qualità e quantità dei reflui
- 1.2. Caratteristiche chimico-fisiche

2. LINEE DI STUDIO SVILUPPATE

2.1. Eliminazione dei fanghi

- 2.1.1. Diluizione con acqua dolce
- 2.1.2. Diluizione con acqua di mare
- 2.1.3. Acidificazione con acido cloridrico
- 2.1.4. Acidificazione con acido solforico
 - 2.1.4.1. Produzione di solfato di calcio aghiforme
- 2.1.5. Invio dei fanghi nei giacimenti esausti del sale

2.2. Separazione e ricupero

- 2.2.1. Dighe
- 2.2.2. Separazione dei fanghi dalla sospensione e trattamenti successivi
- 2.2.3. Impiego dei fanghi in agricoltura
- 2.2.4. Impiego dei fanghi in Siderurgia
- 2.2.5. Impiego dei fanghi in Cementeria
- 2.2.6. Utilizzazione dei fanghi come materiale da costruzione

3. SMALTIMENTO DEI FANGHI IN MARE

- 3.1. Interazioni tra fanghi e acqua di mare
- 3.2. Superficie marina interessata dall'effluente
- 3.3. Quantificazione del fenomeno
- 3.4. Effetti di questi scarichi in mare

4. CONCLUSIONI

1. NATURA DEL PROBLEMA

Nella produzione di carbonato di sodio secondo il processo SOLVAY, entrano in gioco le materie prime seguenti :

- Salamoia di NaCl (giacimento naturale di sale e/o salmarino)
- Carbonato di calcio CaCO_3 (come calcare)
- Ammoniaca NH_3
- Coke C

*Salamoia
acqua di
mare?*

I residui di tale processo sono sostanzialmente costituiti da:

- Soluzione di cloruro di sodio (NaCl) e di cloruro di calcio (CaCl₂)
- Carbonato di calcio non trasformato : (CaCO₃)
- Idrato di calcio Ca(OH)₂
- Solfato di calcio CaSO₄ 2H₂O
- Diversi SiO₂, Fe₂O₃
- Ceneri di coke

La salamoia di NaCl prima di essere utilizzata nell'impianto di produzione del carbonato deve essere sottoposta preventivamente ad un trattamento di depurazione che dà luogo a questi reflui :

- idrato di magnesio
- carbonato di calcio
- e tracce di solfato di calcio.

Questi reflui unitamente a quelli provenienti dall'impianto di produzione del carbonato confluiscono nel canale interno denominato Fosso Bianco e di qui al mare.

La Soc. SOLVAY esercisce questo impianto dal lontano 1920, secondo un proprio processo.

I miglioramenti apportati al processo durante questi anni e l'impie

1.1. Qualità e quantità dei reflui

Gli scarichi dell'impianto di produzione di carbonato sono composti da fanghi, cioè da una soluzione di cloruri contenente materie solide in sospensione.

Per ogni tonnellata di carbonato di sodio prodotta si possono considerare le seguenti quantità di spurgo :

- liquido chiaro = 8,5 m³/t Na₂CO₃
- materie solide secche = 180 kg/t Na₂CO₃

La composizione del liquido chiaro è costituita essenzialmente da:

- NaCl = 50 + 55 g/l
- CaCl₂ = 110 + 120 g/l

Si tratta cioè di una soluzione diluita di cloruri di sodio e di calcio con altre impurezze in equilibrio con la fase solida.

La composizione delle materie solide è così costituita:

- CaCO₃ : 48,4%
- Ca(OH)₂ : 5,1%
- CaSO₄ 2 H₂O : 30,2
- Mg(OH)₂ : 10,9
- Al₂O₃+Fe₂O₃ : 2,4
- CaSiO₃ : 2,4
- Altri composti: tracce

La composizione scritta sopra rappresenta una determinazione analitica su un campione medio trimestrale. Riteniamo pertanto assumere, come composizione più semplice, quella derivante da una media tra più analisi istantanee e da bilanci ponderali.

Vale a dire :

Componenti	kg/t Na ₂ CO ₃	kg/m ³ liq. chiaro	%
Ca O	10	1,2	5,6
Ca CO ₃	90	10,6	<u>50,0</u>
Ca SO ₄ . 2H ₂ O	45	5,3	<u>25,0</u>
Diversi	35	4,1	19,4
TOTALE	180	21,2	100,0

Unitamente a questi fanghi vanno altresì considerati quelli provenienti dalla depurazione della salamoia vergine essendo questo settore strettamente connesso con l'impianto di produzione del carbonato di sodio e del cloro per via elettrolitica.

Si utilizzano in Sodiera ed in elettrolisi le seguenti quantità specifiche di salamoia: 4,9 m³/t S e 14 m³/t Cl₂.

La composizione dei fanghi della depurazione salamoia è la seguente:

- volume di fango più liquido = 0,047 m³ / m³ salamoia (da dati statistici)

Componenti	kg/m ³ salamoia	%
<u>Materie solide</u>		
CaCO ₃	6,75	11,0
Mg(OH) ₂	2,44	4,0
Totale	(9,19)	
<u>Liquido</u>	52,2	85,0
TOTALE	61,39	100,0

Va messa in evidenza una caratteristica comune a queste materie: la loro estrema voluminosità (dopo lungo stagionamento il volume occupato dai fanghi tassati è dell'ordine di 0,7 m³/t S.).

Ciò è dovuto alla forte ritenzione di liquido interstiziale e alla presenza di solfati (apportati dalla salamoia) e di Alluminio (impurezza del calcare) che, combinandosi tra di loro, danno luogo a dei solfoalluminati molto voluminosi.

Analogo ruolo è giocato dal Ferro che, legandosi con il Magnesio, dà origine a dei sali doppi di Fe e Mg.

Fanghi provenienti dalla preparazione del metaborato di sodio

Le caratteristiche di questi fanghi sono state calcolate a partire da dati medi corrispondenti all'utilizzazione del materiale "Ulexite".

La produzione di metaborato è effettuata per batch $\sim \frac{50 \text{ t/MBS}}{\text{batch}} 100\%$
(N.B. = occorrono : $0,45 \frac{\text{t MBS}}{\text{t PBS}}$ dove le abbreviazioni stanno per:

MBS = metaborato di sodio

PBS = perborato di sodio)

Volume dei fanghi + liquido = $1,92 \frac{\text{m}^3}{\text{t MBS}}$ (da dati statistici)

Componenti	kg/t MBS	m ³ /t MBS	%
<u>Materie solide</u>			
CaCO ₃	360	0,132	15,6
Argille	170	0,077	7,4
	(530)	(0,209)	
<u>Liquido</u>	1762	1,711	77,0
TOTALE	2292	1,92	100,0

In allegato 2 è riportata una breve descrizione del processo.

Quantità di effluenti corrispondenti ai livelli di produzione massimi prevedibili a medio termine.

Livelli di produzione

Sodiera	:: Carbonato di sodio:	1000	kt/a =	3000	t/g =	<u>125</u>	t/h
Elettrolisi:	Cloro	140	" =	420	" =	<u>17,5</u>	"
Perborato	: PBS	40	" =	120	" =	<u>5</u>	"

✶ Effluenti

Sodiera

	<u>Materie solide secche</u>	<u>Liquido chiaro</u>	<u>Sospensione</u>
t/h	22,5	1198	1220,5
t/g	540	28752	29.292
kt/a	180	9570	9.750

Depurazione Salamoia

Sodiera = $125 \cdot 4,9 = 613$ m³/h

Elettrolisi = $17,5 \cdot 14 = \frac{245}{858}$ "

t/h	7,9	44,6	52,5
t/g	190	1070	1260
kt/a	63	356	420

Metaborato di sodio

Abbiamo ammesso una produzione 40 kt/a di PBS che corrispondono a 120 t/g PBS.

Preparazione di metabolato = $3 \frac{\text{batch}}{\text{p}} (\text{ms})$
(infatti : $3 \cdot 50 = 150 \text{ t/g ms} = \frac{100}{0,45} = 220 \text{ t/g ms}$)

Per ogni batch avremo la seguente formazione di sospensione :

	<u>Materie solide</u>	<u>Liquido chiaro</u>	<u>Sospensione</u>
t	26,5	38	114,5

Attualmente questi fanghi sono spurgati in fogne verso il Fosso Bianco; il loro contributo orario è pertanto :

	<u>Materie solide</u>	<u>Liquido chiaro</u>	<u>Sospensione</u>
t/h	2,2	7,3	9,5
t/g	52,8	175	227,8

Effluenti totali

La miscela dei tre effluenti prima considerati, costituisce la sospensione seguente :

(t / h)

	<u>Materie solide</u>	<u>Liquido chiaro</u>	<u>Sospensione</u>
Sodiera	22,5	1198,-	1220,5
Depurazione salamoia	7,9	44,6	52,5
Metaborato di Na	2,2	7,3	9,5
	<u>32,6</u>	<u>1249,9</u>	<u>1282,5</u>

Effluenti utilizzabili

Tenuto conto della particolare natura dei fanghi del metaborato, molto ricchi di argille, abbiamo orientato il nostro studio, in vista di un possibile loro utilizzo, sui fanghi provenienti dalla

distillazione sodiera e dalla depurazione salamoia che rappresentano, d'altra parte, la maggiore quantità sul totale dei reflui.

I quantitativi, in materie solide, sono pertanto i seguenti :

Componenti	Sodiera (125 t/h) kg/h	Depurazione salamoia kg/h	TOTALE kg/h
CaO	1.250	-	1.250
CaCO ₃	11.250	5.770	17.020
CaSO ₄ · 2H ₂ O	5.625	-	5.625
Mg(OH) ₂	-	2.085	2.085
Diversi	4.375	-	4.375
TOTALE	22.500	7.855	30.355

1.2. Caratteristiche chimico-fisiche

*com chi i
p,3 T/H*

1.2.1. Composizione chimica

La composizione chimica delle materie in sospensione in uscita dall'impianto Sodiera (riportate nella pagina 3) riflette, nell'insieme, la qualità delle materie prime utilizzate nel processo. Infatti l'insolubile dei fanghi è costituito dalla calce che non ha reagito nella distillazione, da calcare non decomposto, da CaCO₃ e CaSO₄ precipitati, e da impurezze del calcare e coke impiegati (alluminio, ferro, silice, costituenti di base delle argille).

Sono altresì presenti dei cloruri insolubili (ossicloruri) del tipo CaOHCl in proporzioni talvolta importanti.

1.2.2. Composizione mineralogica

Sono stati esaminati campioni di fanghi di diverse sodiere del Gruppo, a mezzo di diffrazione con raggi X.

Questi esami hanno mostrato che sono presenti nei fanghi dei composti cristallini a base di solfoalluminati di calcio combinati con dei cloruri, carbonati, silicati e/o idrossido di calcio.

1.2.3. Composizione granulometrica

Analisi effettuate su fanghi decantati hanno mostrato l'esistenza di :

- ✓ Sabbie : elementi relativamente grossi e facilmente separabili
- ✓ Bianco : elementi più fini $< 40 \mu$

Le sabbie rappresentano circa il 30% in peso dell'insolubile secco del liquido uscita distillazione; chimicamente esse sono costituite prevalentemente da Ca(OH)₂ (800 g/kg di materia secca) e un po' di CaCO₃ (80 g/kg). Le proporzioni di cloruro, solfati, alluminio e ferro sono nel loro insieme dieci volte inferiori a quelli che si trovano nel bianco.

Il bianco per contro presenta una granulometria a variazione continua ed è la parte preponderante delle materie solide secche (70%).

Possiamo affermare comunque, alla luce di quanto sopraddetto, che i componenti presenti nei fanghi della distillazione sono essenzialmente dei sali inorganici di valore energetico nullo per di più dispersi in una soluzione diluita di cloruri di sodio e di calcio e dunque il loro ricupero comporta delle spese energetiche rilevanti.

2. LINEE DI STUDIO SVILUPPATE

Le prime unità Sodiera del Gruppo sono sorte nel Nord Europa in località ben distanti dal mare e quasi sempre in vicinanza di fiumi talvolta di piccola portata.

Lo smaltimento dei reflui ha costituito per queste unità un problema importante sia per la presenza di cloruri nel liquido chiaro che per i solidi. Successivamente altre sodiere sono sorte in prossimità del mare e ci si è ben presto resi conto del vantaggio conseguente per queste unità: cioè la possibilità di poter scaricare direttamente nel mare un liquido e materie solide compatibili entrambi, stante la loro composizione, con il mare stesso. E' d'altra parte significativo che le Sodiere che in Europa hanno potuto ampliare le loro produzioni di carbonato siano proprio quelle situate in prossimità del mare.

2.1. Eliminazione dei fanghi

Sono qui riportati i principali metodi che consentono una riduzione importante del volume dei fanghi fino ad una loro completa eliminazione:

- diluizione con acqua e/o dispersione in mare
- acidificazione con HCl o H₂SO₄
- invio ai sondaggi di sale.

2.1.1. Diluizione con acqua dolce

Sono state determinate le solubilità nei sistemi costituiti da:

- CaCl₂ - NaCl - CaSO₄ - H₂O
- CaSO₄ - H₂O
- Liquido uscita sodiera

Le fasi solide sono le stesse nei 3 casi :

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: gesso
 CaSO_4 : anidride
 $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$: emidrato

Il liquido uscita Sodiera, benché contenga diverse impurezze, può essere assimilato, per quel che riguarda la solubilità del CaSO_4 al sistema $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Il cloruro di calcio disciolto riduce fortemente la solubilità del CaSO_4 mentre il Cloruro di Sodio agisce in senso inverso.

Per una migliore comprensione di quanto sopra detto sono allegati i grafici B.83049 e Dt 1458.

Una prova industriale per eliminare il solfato di calcio solido, che rappresenta solo il 25% delle materie solide, a mezzo diluizione con acqua, è stata effettuata. Tenuto conto dell'insolubilità in acqua delle altre materie presenti, i risultati ottenuti sono i seguenti :

- volume del liquido torbido : 10 m³
- volume di acqua dolce aggiunta : 8 "
- CaSO_4 presente inizialmente nel liquido chiaro : 13,2 kg (1,32 g/l)
- CaSO_4 solido nei fanghi : 20 kg
- Titolo in cloruro della miscela dopo diluizione : 11,5 g/l
- CaSO_4 disciolto nel liquido chiaro diluito : 28,8 kg 1,6 g/l
- temperatura della miscela : 50°C
- CaSO_4 solubilizzato : 28,8 - 13,2 = 15,6 kg
che rappresenta il $\frac{15,6}{20,1} = 78\%$ del solfato presente come solido.

Quando si cerca di aumentare la proporzione di CaSO_4 solubilizzato, aumentando il volume d'acqua, il tenore in CaSO_4 del liquido chiaro risultante diminuisce, questo deriva dal fatto che il restante 20% di CaSO_4 allo stato solido è particolarmente difficile a sciogliere. In più va tenuto presente che la cinetica della dissoluzione è comunque lenta (tempo ~ 1 h) richiede per ciò dei grossi apparecchi agitati.

Se volessimo adottare una procedura simile per il caso di Rosignano, prescindendo in linea ipotetica dall'aspetto legale sull'uso di acqua dolce per scopi di diluizione (v. legge 650 art. 12), ne deriverebbero questi consumi :

$$\frac{8,5}{10} \cdot 8 \cdot 125 = 850 \text{ m}^3/\text{h}$$

che, raffrontati agli attuali consumi di acqua dolce per tutto lo stabilimento (1300 + 1500 m^3/h) rappresenterebbero un consumo supplementare molto importante e irraggiungibile vista la penuria d'acqua dolce in Toscana.

2.1.2. Diluizione con acqua di mare

Anche in questo caso esiste il divieto legale per scopi di diluizione.

Facendo comunque astrazione da ciò, contenendo l'acqua di mare dei solfati di Ca e Mg, i quantitativi in gioco risulterebbero notevolmente superiori. Da prove di laboratorio effettuate a Rosignano, si è visto che per ottenere una soluzione di liquido uscita distillazione e acqua di mare, che sia saturata all'equilibrio rispetto al solfato di Ca, occorre operare una diluizione da 1 a 30, per cui la portata di acqua di mare sarebbe :

$$8,5 \cdot 125 \cdot 30 \sim 32.000 \text{ m}^3/\text{h} \quad (\text{v. allegato 4})$$

Quindi un pompaggio supplementare di acqua di mare rispetto alle attuali condizioni di = 22.000 m^3/h .

I costi di pompaggio derivanti sarebbero :

$$\begin{array}{ccccccc} 0,14 & \cdot & 22.000 & \cdot & 8000 & \cdot & 40 \cong 1,0 \text{ G Lit/a} \\ \text{kWh/m}^3 & & \text{m}^3/\text{h} & & \text{h/a} & & \text{Lit/kWh} \end{array}$$

Per contro, la diluizione dei fanghi è effettuata nel mare già dopo 100 m. dalla loro immissione.

In più occorre considerare la necessità di dover installare dei grossi apparecchi muniti di agitatore dove effettuare la dissoluzione, tenendo conto della cinetica stessa.

Risulta pertanto evidente che la soluzione esaminata sarebbe veramente un non senso soprattutto in considerazione dell'elevato consumo energetico collegato con il pompaggio dell'acqua di mare. Inoltre come effetto sulla riduzione del volume dei fanghi c'è da tenere presente che nel liquido uscita distillazione il CaSO_4 rappresenta:

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 45 \text{ kg/t}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

sul totale di 180 kg di materie solide
 $\text{t}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$

$$\text{e solo : } 0,8 \cdot 45 = \frac{36 \text{ kg}}{\text{t}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \text{ sarebbe teoricamente solubilizzabile}$$

Pertanto la riduzione delle materie solide ottenibile con queste vie sarebbe il : $\frac{36}{180} = 20\%$ del totale.

2.1.3. Acidificazione con acido cloridrico

Aggiungendo lentamente dell'acido cloridrico ai fanghi della distillazione, si provoca la dissoluzione della maggior parte dei costituenti con una riduzione di volume conseguente. I composti più alcalini si sciolgono in primo luogo. Quando l'aggiunta di HCl si effettua in 24 h, la dissoluzione dei costituenti dei

fanghi della distillazione avviene nell'ordine seguente :

<u>Composti</u>	<u>pH di dissoluzione</u>
Ca(OH) ₂ } CaOH Cl }	10,5
Mg(OH) ₂ } 3CaO . Al ₂ O ₃ . 3CaSO ₄ . 31 H ₂ O }	7,5
4 Mg(OH) ₂ FeOCl . x H ₂ O } 3 CaO Al ₂ O ₃ (CaCl ₂ -CaSO ₄) . 12 H ₂ O } Ca CO ₃ }	6
AlOOH	3,7
Silicati di Ca analoghi	3
Fe ₂ O ₃	2,7

Al pH = 2,7 solo la silice (SiO₂) e CaSO₄ . 2H₂O (gesso) restano non disciolti.

Nel liquido uscita sodiera di Rosignano, abbiamo :

- portata del liquido chiaro	: 8,5 $\frac{\text{m}^3}{\text{t Na}_2\text{CO}_3}$
= alcalinità totale della sospensione	: 9,6 mg equivalenti/20 cc
così ripartita:	
liquido chiaro : OH	= 0,8 " " "
fanghi : CaO libera	= 0,8
Mg(OH) ₂	= 3,8
CaCO ₃	= 4,2

Il consumo teorico di HCl (100%) risulterebbe :

$$9,6 \cdot 1,823 \cdot 8,5 = 150 \text{ kg } \frac{\text{HCl}}{\text{t Na}_2\text{CO}_3}$$

Praticamente, a seguito di prove effettuate al Laboratorio Centrale di Bruxelles sull'acidificazione di liquidi torbidi uscita da altre sodiere del Gruppo, si può ammettere che l'aggiunta di

120 kg $\frac{\text{HCl}}{\text{t Na}_2\text{CO}_3}$ permette di stabilizzare il pH a 6 (attacco fino al carbonato di calcio) e ridurre il volume finale dei fanghi da 0,7 a 0,3 m³/t Na₂CO₃.

Aggiungendo 85 kg HCl/ tNa₂CO₃ il volume dei fanghi è ridotto della metà = 0,35 m³/ tNa₂CO₃.

L'aspetto dei fanghi residuati sembra migliorare di poco a seguito di questo trattamento (i silicati amorfi, gli ossidi di ferro si solubilizzano solo a pH ben inferiori).

Comunque limitandoci al raggiungimento di un pH = 6 il fabbisogno di acido cloridrico risulterebbe :

$$120 \cdot 125 \cdot 8000 = 120 \text{ kt/a di HCl } 100\%$$

Questo quantitativo di acido non potrebbe essere reperito come acido residuo dai decapaggi industriali a causa degli elevati tenori in ferro disciolto e metalli pesanti.

Occorrerebbe quindi procedere alla produzione per sintesi diretta Cl₂+H₂. Il fabbisogno di Cl₂ risultante sarebbe pertanto : 120 kt/a Cl₂. Questa produzione supplementare di Cl₂ potrebbe essere realizzata solo dopo congruo ampliamento della capacità esistente con investimenti dell'ordine delle decine di miliardi. Come costi di produzione avremmo, per esempio, per l'energia elettrica :

- consumo specifico = 3800 kWh/t Cl₂

- 120 kt/a di Cl₂ = 15 t/h

richiedono una fornitura da parte dell'ENEL di 57 MW che è un quantitativo molto rilevante nell'attuale bilancio dell'Ente.

La spesa per l'energia elettrica si eleverebbe a:

$$57 \cdot 10^3 \cdot 8000 \cdot 40 \text{ €} \approx 18 \text{ miliardi Lit/a}$$

Per quanto sopra detto questa soluzione non può essere attuata.

2.1.4. Acidificazione con H₂SO₄

Un'alternativa al trattamento dei fanghi + liquido chiaro uscenti dalla distillazione con HCl, può essere rappresentata dall'acidificazione di una parte del solo liquido chiaro con H₂SO₄ a 60 Bé.

In questo caso si ha la produzione di gesso secondo le reazioni seguenti :



l'acido cloridrico formato, separato dal gesso, sarà utilizzato per attaccare i fanghi della distillazione in modo da ridurre il volume.

Nell'allegato 5 è riportato uno schema a blocchi del trattamento in questione.

Compariamo i due trattamenti, prendendo come base il risultato finale: vale a dire la riduzione di volume dei fanghi che dovrà essere la stessa nei due casi: da 0,7 a 0,3 m³/t Na₂CO₃.

Da qui discendono i seguenti quantitativi di reattivi necessari:

$$\begin{array}{l} \text{per ottenere } 120 \frac{\text{kg HCl}}{\text{t Na}_2\text{CO}_3} \text{ occorrerà trattare} \\ 1,52 \frac{\text{m}^3 \text{ liq. chiaro}}{\text{t Na}_2\text{CO}_3} \text{ che consumerà } 164 \frac{\text{kg H}_2\text{SO}_4}{\text{t Na}_2\text{CO}_3} \text{ (100\%)} \\ \text{con una produzione di } 288 \frac{\text{kg CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{t Na}_2\text{CO}_3} \end{array}$$

Va quindi messo in evidenza, ai livelli di produzione di Rosignano, il seguente consumo :

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 164 \cdot 125 \cdot 8.000 = 167 \text{ kt/a H}_2\text{SO}_4 \text{ 100\%}$$

con produzione di:

$$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} = 288 \cdot \frac{145}{172} \cdot 125 \cdot 8000 = 243 \text{ kt/a di gesso emidrato}$$

Riportiamo qui di seguito alcune informazioni sulla produzione di solfato di calcio aghiforme.

2.1.4.1. Produzione di solfato di calcio aghiforme

Processo

Facendo reagire il liquido chiaro della distillazione con acido solforico si ottengono, a seconda della temperatura e concentrazioni dell'acido i seguenti prodotti :

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: gesso a $t = 50^\circ\text{C}$

$\text{CaSO}_4 - 0,5\text{H}_2\text{O}$: emidrato $t = 95^\circ\text{C}$

CaSO_4 : anidride $t = 145^\circ\text{C}$

Per quel che riguarda l'anidride, il Laboratorio Centrale della Soc. Solvay, ha studiato due processi di fabbricazione distinti :

A) in una fase

- . cristallizzazione diretta di anidride aghiforme a seguito di reazione di liquido DS e acido solforico, in continuo a circa 145°C (~ 4 bars assoluti)
- . centrifugazione, essiccazione, imballaggio.

B) in due fasi

- . cristallizzazione delle fibre di emidrato per reazione di H_2SO_4 con liquido DS a circa 115°C (1,5 bars assoluti)
- . trasformazione in continuo dell'emidrato in anidride a 145°C (4 bars assoluti) in fase acquosa
- . centrifugazione, essiccazione, imballaggio

2.1.4.2. Campi di utilizzazione esaminati

Gesso

Come materiale di carica nella produzione del cartone in sostituzione della pasta cellulosica.

In cartiera, nella produzione di carta carbone, in sostituzione del Kaolino.

Anidride

Come materiale di carica delle poliolefine nelle operazioni di termoformatura e calandratura del poli propilene.

Problemi incontrati

Delle prove industriali con industrie cartarie in Belgio ed in Spagna, sono state realizzate.

Nell'industria cartaria: la solubilità del CaSO_4 nell'acqua durante le fasi di preparazione del pulper costituisce pur sempre una perdita importante.

Per questo motivo sono stati condotti degli studi per trovare un prodotto che funga da impermeabilizzante.

- per l'anidride: i migliori risultati sono stati ottenuti con il fluoruro di sodio ed il fosfato di Na.
- per il gesso : queste tecniche non possono essere applicate stante l'elevata velocità di dissoluzione che non permette la formazione di una pellicola protettiva in superficie.

Nelle materie plastiche :

La calandratura del polipropilene è stata studiata in laboratorio fino ad un tasso di carica del 40% di anidride.

L'inglobamento di anidride dà luogo alla formazione di agglomerati che provocano la formazione di buchi quando il foglio si stacca dalla calandra.

Inoltre i fogli caricati con l'anidride sono meno rigidi di quelli caricati con il talco.

Conclusioni

Esistono diversi problemi tecnici attualmente non risolvibili, per poter utilizzare il CaSO_4 aghiforme come prodotto di base in sostituzione di cellulosa, kaolino, ecc.

Immaginando anche che questi problemi possano venir superati, rimangono tuttavia i seguenti aspetti negativi :

- elevati costi di investimento \sim 20 miliardi di Lit.
- elevati costi di esercizio \sim 5 miliardi di Lit/a per acquisto di H_2SO_4
- costo di produzione del $\text{CaSO}_4 \sim$ 90.000 Lit/t

Il mercato dei derivati del CaSO_4 in Italia è tale che si porrebbero dei seri problemi per l'acquisizione di una quota importante di questo mercato.

Va tenuto infatti presente che le miniere di gesso naturale ed i rifiuti del fosfogesso costituiscono materie prime abbondanti e poco costose per la produzione di CaSO_4 aghiforme.

(I prezzi del CaSO_4 emidrato si aggirano sulle 60 Lit/kg contro il nostro costo di produzione di 90 Lit/kg).

2.1.5. Invio dei fanghi nei giacimenti esausti del sale

E' nota la tecnica dello stoccaggio di spurghi di vario genere in miniere esauste di sale (in Germania per esempio).

Volendo esaminare il possibile utilizzo di questa tecnica anche per i fanghi della distillazione, dovrebbero, in primo luogo, essere soddisfatte le seguenti condizioni relative alla natura del giacimento di sale :

- banchi di grosso spessore
- natura geologica del terreno adatta

che consentono di avere delle vere e proprie cavità cilindriche con fondo conico ben stabili e delimitate le une dalle altre.

Le varie fasi che costituiscono il procedimento sono :

- decantazione preliminare del liquido torbido uscita distillazione
- trasferimento diretto dei fanghi dalla sospensione alla salamoia diluita,
- ripresa della sospensione arricchita in fanghi (8-9% di solidi) e invio, a mezzo tubazione, verso i giacimenti

- permanenza per circa tre mesi della salamoia con fanghi, nei giacimenti. La salamoia spostata non è completamente saturata in NaCl bensì sovrasatura in solfati.

Il suo uso è pertanto destinato in sodiera o per celle a diaframma, non per celle a catodo di mercurio né per celle a membrana.

Un punto chiave di questa tecnica è il trasferimento delle materie solide dal liquido di distillazione verso la salamoia diluita. Parimenti avviene una sostituzione, più spinta possibile, del liquido di imbibizione dei fanghi ricco in Ca^{++} e SO_4^{--} con salamoia.

Quanto più queste condizioni vengono rispettate, tanto minori sono i problemi collegati con il pompaggio dei fanghi verso i giacimenti (incrostazioni di $CaSO_4$ nelle tubazioni e con la qualità della salamoia recuperata dai sondaggi stessi a tenore più basso in Ca^{++} e in SO_4^{--}).

Caso di Rosignano

Il sistema sopradescritto, adottato da alcune sodiere inglesi, non può essere utilizzato per lo stabilimento di Rosignano per le seguenti ragioni :

a) natura geologica del terreno dei giacimenti del sale :

il banco di sale ha in genere uno spessore limitato: 20 m contro i 200 m dei giacimenti inglesi. Questo fatto impone per conseguenza una tecnica particolare di perforazioni detta "a scacchiera" che porta, come risultato, ad avere tutti i bacini esauriti ed in attività, in comunicazione tra di loro;

b) esistenza di sorgenti parassite di acqua salata

che vengono attualmente ripompate e utilizzate come acqua per sciogliere il sale nei bacini in esercizio;

c) elevate distanze

le distanze tra lo stabilimento di Rosignano ed i giacimenti variano tra 35 e 40 km, laddove per gli stabilimenti inglesi le distanze sono comprese tra i 4 e gli 8 km.

Ben si comprende come per le ragioni a) e b) non sia assolutamente possibile inviare i fanghi della distillazione nei giacimenti esauriti in quanto vi sarebbe la reale possibilità di un inquinamento di tutto il bacino di estrazione del sale.

La ragione c) mette in evidenza quali sarebbero gli elevati investimenti da realizzare per l'invio di questi fanghi come pure gli alti costi energetici per il loro pompaggio.

Per la sola tubazione in acciaio al carbonio \varnothing 250 mm L = 40 km il costo di installazione si aggirerebbe su 8 miliardi di lire mentre i costi per il pompaggio si eleverebbero a 3 miliardi di lire per i primi 10 anni di esercizio.

Per quanto sopra detto si conclude che questa tecnica non può essere adottata per lo stabilimento di Rosignano.

2.2. Separazione e ricupero

2.2.1. Dighe (bacini di ritenzione)

Generalità

L'adozione di dighe per il contenimento delle materie solide presenti negli effluenti di una sodiera, è una soluzione che la Soc.SOLVAY & Cie ha adottato per alcune sue sodiere collocate in prossimità di fiumi di piccole portate. I bacini non funzionano né sono calcolati come decantatori, bensì come smaltitoi. Il liquido torbido introdotto successivamente in vari punti della periferia scorre verso un punto di ripresa creando una corrente di debole spessore che normalmente non occupa tutta la superficie.

Tutte le dighe che circondano i bacini sono permeabili in modo da evitare la pressione idrostatica su di esse.

Rimane dunque il pericolo di infiltrazione sotto le dighe e, in certi casi, in alcune zone dei bacini.

Per questo motivo, particolare attenzione va posta nella scelta del terreno in relazione soprattutto ai seguenti aspetti :

- natura del terreno: costituenti, coesione, permeabilità
- esistenza di acque filtranti nel terreno e la direzione delle loro correnti
- la pendenza del terreno: l'ideale è un terreno orizzontale argilloso, di buona resistenza e di elevata impermeabilità

pendenza limite : 2 + 3% max

permeabilità " : $K = 1.10^{-6}$ m/sec.

Riportiamo nell'allegato n. 6 alcune considerazioni sulla costruzione e sopraelevamento di dighe.

Dimensionamento delle dighe per il caso Rosignano

Da dati statistici risulta che il volume occupato dal fango tassato è: $0,7 \text{ m}^3 / \text{tNa}_2\text{CO}_3$

Se fissiamo in 50 anni l'autonomia dei bacini da realizzare, alla marcia della Sodiera di 1000 kt/a di Na_2CO_3 il volume utile del bacino dovrà essere :

$$V = 1000 \cdot 10^3 \cdot 50 \cdot 0,8 = 40 \cdot 10^6 \text{ m}^3$$

che, a seconda dell'altezza finale della diga: 14 o 20 m, richiede questa superficie utile :

$$H = 14 \text{ m} \quad S = 280 \text{ (ha)}$$

$$H = 20 \text{ m} \quad S = 200 \text{ (ha)}$$

Tenendo conto delle fosse periferiche, delle necessarie vie di accesso, delle zone di sicurezza, delle opere di sistemazione, la superficie totale diviene nei due casi :

$$S_{\text{eff}} = 360 \text{ (ha)}$$

$$S_{\text{eff}} = 260 \text{ (ha)} \quad \text{contro i 115 ha occupati dall'intero stabilimento.}$$

I terreni di proprietà della Soc. SOLVAY non sarebbero sufficienti alla costruzione di dighe di tali dimensioni.

Dovrebbero quindi essere adibiti dei terreni di terzi privati a sud del fiume Fine.

Sulla superficie predetta dovrebbero essere realizzati due bacini di cui uno in riempimento e l'altro in consolidamento e successiva sopraelevazione.

Dovrebbero essere altresì previste le seguenti strutture :

- 3 tubazioni \varnothing 500 mm, L \simeq 4 km colleganti lo stabilimento con i bacini (1 tubazione impiegata per i fanghi, 1 per il liquido chiaro, 1 di riserva).

Su tale percorso vanno considerati alcuni punti di particolare impegno costruttivo quali :

- l'attraversamento del fiume Fine
- l'attraversamento della ferrovia
- attraversamento di 2 strade

* 2 stazioni di pompaggio

in fabbrica : 2 pompe : Q = 1000 m³/h H = 75 m
Potenza = 320 kW

ai bacini : 2 pompe : Q = 1000 m³/h H = 35 m
Potenza = 150 kW

Investimenti e aspetti negativi

La soluzione dighe comporterebbe gli investimenti seguenti :

- pompaggio verso i bacini	:	1100	MLit
- acquisto terreni (300 ha)	:	2000	"
- infrastrutture	:	3500	"
- pompaggio verso stabilimento	:	500	"
- tubazioni da stabilimento a bacini e ritorno	:	4300	"
- diversi e imprevisti	:	1600	"
		<u>13.000</u>	MLit

cioè circa 13 Miliardi di lire.

Vanno comunque sottolineati tutti gli aspetti negativi connessi con questa soluzione :

- possibilità di crolli con apertura di falle nell'arginatura e
- conseguente spandimento di fanghi nei terreni circostanti soprattutto in zone a rischio sismico
- inquinamento delle falde acquifere sottostanti a causa della permeabilità dei terreni
- sottrazione di terreni ad altre attività industriali e soprattutto all'agricoltura
- deturpazione del paesaggio in una zona ad elevato sviluppo turistico (v. foto allegata per una soluzione analoga adottata in uno stabilimento del Gruppo - allegato 7)
- il liquido chiarificato, in uscita dalle dighe, darebbe sempre luogo, anche se in maniera più attenuata, al fenomeno della macchia bianca quando viene in contatto con l'acqua di mare (azione dell'alcalinità sul bicarbonato di calcio con formazione di sali insolubili: CaCO_3).

Quindi possiamo concludere che questa soluzione non rappresenterebbe certo un'alternativa ecologicamente corretta alla soluzione attuale.

2.2.2. Separazione dei fanghi dalla sospensione

Per poter utilizzare i fanghi presenti nella sospensione in uscita dalla distillazione, sono necessari i seguenti trattamenti :

- a) decantazione
- b) filtrazione con o senza lavaggio
- c) centrifugazione
- d) essiccazione

a) Decantazione

Questa prima fase della separazione solido/liquido può essere effettuata in decantatori orizzontali dove la maggior parte delle materie solide viene separata ottenendo un magma pari a $0,3 \frac{\text{m}^3 \text{ spurgo}}{\text{m}^3 \text{ alimentato}}$. Sulla base di esperienze già maturate c/o Stabilimenti del Gruppo, la velocità di decantazione essendo $1,2 + 1 \text{ m/h}$ avremmo bisogno per i quantitativi in gioco a Rosignano, di :

- 5 decantatori \varnothing 16 m
 - 10 pompe a membrane : 80 m³/h
 - tubazioni di collegamento \varnothing 200 mm
- H₂O presente nella sospensione addensata : 95%
- Spesa prevista : 1,3 miliardi di Lit.

b) Filtrazione

Per poter ridurre il tenore in liquido nei fanghi ed effettuare anche un lavaggio per eliminare i cloruri presenti, occorre procedere ad una filtrazione su filtri rotativi sotto vuoto.

Per il caso di Rosignano potremmo utilizzare

- 8 filtri Dorr Oliver \varnothing 3 m S = 55 m² per filtro
- consumo acque di lavaggio = 200 m³/h
- H₂O presente nel magma dopo filtrazione = 60-70% in peso

Spesa prevista : 5 miliardi di lire

Difficoltà operativa : incrostazione delle tele filtranti da solfati, necessità di lavaggi con acido.

c) Centrifugazione

Si potrebbe ridurre ulteriormente il quantitativo di acque contenute nel magma sottoponendo quest'ultimo a centrifugazione

in apparecchi decantatori centrifughi. Però fino ad ora i risultati ottenuti in questo campo si sono rivelati negativi.

Spesa per le operazioni a) + b) = 6,3 miliardi di lire

d) Essiccazione

Per rendere trasportabili questi solidi, occorre procedere ad un loro essiccamento in un forno di tipo adatto. Il forno rotativo usato nei cementifici rischia di non essere idoneo stante la grande viscosità dei fanghi umidi.

Prescindendo per un momento da queste difficoltà tecnologiche ci preme tuttavia mettere in evidenza l'aspetto dei consumi energetici che quest'operazione richiede.

In allegato 8 è riportato un calcolo del consumo di olio combustibile riferito alla tonnellata di fango da essiccare :

$$\frac{165 \text{ kg olio combustibile}}{\text{t fango}}$$

Riferito alla tonnellata di Na_2CO_3 = $165 \cdot 0,180 \approx \frac{30 \text{ kg O.C.}}{\text{t soda}}$
che rappresentano più del 10% del consumo di olio combustibile per la Sodiera.

L'incidenza annuale, come costi di esercizio, sarebbe:

$$\frac{30}{\text{t Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{260}{\text{O.C.}} \cdot \frac{1000}{\text{kt/a Na}_2\text{CO}_3} = 7,8 \text{ Miliardi Lit/a}$$

che significherebbe un aumento di circa 8 Lit/kg sul prezzo di vendita del carbonato senza tener conto degli investimenti necessari.

Conclusioni

La separazione dei fanghi dalla sospensione costituirebbe un'operazione con elevate difficoltà tecniche ed operative.

I costi d'installazione sarebbero dell'ordine dei 10 Miliardi di lire con costi di esercizio anch'essi molto elevati. basti pensare che i soli costi energetici ammonterebbero a circa 8 Miliardi di lire annue.

2.2.3. Impiego di fanghi in agricoltura

I fanghi della distillazione sodiera possono essere utilizzati in agricoltura come correttori di acidità del suolo.

Questa loro funzione è essenzialmente legata ai componenti carbonato e idrato di calcio da un lato e solfato di Ca dall'altro. Per questo loro impiego, i fanghi devono essere sottoposti ai seguenti trattamenti :

- filtrazione e lavaggio per eliminare i cloruri
- essiccazione

Resta evidente che questo processo ha come aspetti più onerosi:

- la separazione solido-liquido
- il lavaggio
- l'elevato consumo di combustibile necessario per effettuare l'essiccazione
- il confezionamento.

Da un'indagine di mercato è risultato che :

- in Emilia Romagna si effettuano dei trattamenti di terreni alcalini con gesso residuario della fabbricazione di acido fluoridro.
ridrico.

Dosaggio: 150 + 180 q/ettaro

- correzioni di terreni acidi nel Ferrarese, utilizzando le calci di defecazione degli zuccherifici, cedute anche queste gratuitamente.

Da quanto sopra esposto emerge chiaramente che non esiste possibilità di impiego in Italia dei fanghi della Sodiera.

2.2.4. Impiego dei fanghi in Siderurgia

Sulla base di una fornitura di fanghi filtrati con un tenore di acqua residuo di circa il 70% in peso, la Soc. SOLVAY ha avuto dei contatti con il Centro di Ricerche Metallurgiche di Liegi, al fine di esaminare tutti gli aspetti collegati all'impiego di questi fanghi in siderurgia in sostituzione del calcare, durante la fase di agglomerazione del minerale.

Aspetto tecnico

L'utilizzazione dei fanghi della distillazione acuirebbe ancora di più i seguenti problemi :

- problema dello zolfo :

I fanghi apporterebbero in più del CaSO_4 che, se eliminato nella fase di agglomerazione, aumenterebbe il tenore in SO_2 nell'atmosfera.

Nel caso che non fosse eliminato andrebbe ad aumentare il tenore in S nella ghisa. Il che è inaccettabile.

- problema dei metalli alcalini :

Le norme limitano la quantità di $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ad un massimo di 5-6 kg/t di ghisa.

L'incorporazione dei fanghi di distillazione apporterebbe un supplemento di 2 kg di Na_2O /t di ghisa.

- problema cloruri :

I cloruri presenti nei fumi provocherebbero l'attacco delle installazioni per l'abbattimento delle polveri.

In più di tutti questi aspetti negativi resta il problema della separazione dei fanghi e soprattutto del loro trasporto tenuto conto della loro voluminosità.

Ai ritmi di produzione di Rosignano avremmo queste disponibilità di fanghi umidi :

$$\sim \frac{1 \text{ m}^3 \text{ fango}}{\text{t Na}_2\text{CO}_3} \cdot 125 \text{ m}^3/\text{h} \longrightarrow 3000 \text{ m}^3/\text{g}$$

Quantità di vagoni ferroviari necessari per il trasporto :

$$\frac{3000}{50} = 60 \text{ w/g}$$

Costo del trasporto per ferrovia su un percorso di 40 km :

$\sim 2500 \text{ Lit/t.}$ Inoltre vi è un consumo energetico per il trasporto stesso

Ora è da tener presente che dopo filtrazione i fanghi sono così costituiti :

70% : fase liquida

30% : fase solida

Il componente utilizzabile in siderurgia: CaCO_3 è presente nella fase solida in ragione di 280 g/kg (espresso come CaO) per cui avremo :

$$0,3 \cdot 0,28 = 0,08 \text{ kg CaO / kg di fango}$$

vale a dire 1 t di CaO ogni 12,5 t di fango.

Nel caso del calcare avremmo invece :

1 t di CaO ogni 2 t di minerale

per cui nel caso dell'utilizzazione dei fanghi l'incidenza del trasporto sulla tonnellata di CaO sarebbe ben 6 volte superiore.

In conclusione, anche immaginando di superare tutti gli aspetti tecnici sopraelencati, rimarrebbero dei ben precisi vincoli economici che ne impedirebbero il loro impiego in siderurgia.

2.2.5. Impiego dei fanghi in cementeria

Per questo impiego, due sono gli aspetti da esaminare: uno tecnico ed uno economico.:

Entrambi presentano, al momento attuale, elementi negativi tali da impedire la loro utilizzazione in questo settore.

Aspetto tecnico

Prima di un possibile impiego dei fanghi nella produzione di cemento occorre procedere a:

- riduzione del tenore in cloruri

da effettuare durante l'operazione di filtrazione. Va comunque sottolineato il fatto che sono presenti anche degli ossicloruri non eliminabili con il semplice lavaggio.

- riduzione del tenore in Mg

la riduzione del tenore in magnesio potrebbe essere ottenuta sottoponendo a carbonatazione la sospensione uscita dalla distillazione. L'idrato di Mg verrebbe così trasformato in carbonato molto più solubile.

- eliminazione del Ca(OH)_2

i fanghi contengono del Ca(OH)_2 , pertanto la pasta del cemento potrebbe avere un pH elevato che comporterebbe una flocculazione della materia solida in fase di stempera.

- correzione del rapporto $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$ mediante aggiunta di carbonato di Ca

- riduzione del tenore in solfati

per quanto si possano produrre dei cementi sursolfati, il tenore in solfati dei fanghi deve comunque essere ridotto.

Tale operazione può essere fatta a mezzo lavaggio: l'inconveniente è costituito da una perdita di CaO .

I punti sopraelencati rappresentano i problemi tecnici più importanti da superare per poter utilizzare i fanghi distillazione in cementeria.

Aspetto economico

Vanno messi in evidenza i seguenti costi da sostenere per rendere manipolabili e trasportabili i fanghi stessi.

Costo di essiccazione :

$$\left(\frac{165 \cdot 0,18 \cdot 1000}{\text{t fango}} \cdot \frac{\text{kg solidi}}{\text{t Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{\text{kt/a Na}_2\text{CO}_3}{\text{kg O.C.}} \cdot 260 \right) = 7,8 \text{ Miliardi Lit/a}$$

con un'incidenza sulla tonnellata di Lit = 43.000 / t fango.

Costo per il trasporto

Il componente utilizzabile in cementeria è il CaCO_3 presente nella fase solida in ragione di 500 g/kg \approx 280 g CaO /kg fanghi secchi; quindi per avere una tonnellata di CaO occorre trasportare \sim 4 t di fanghi.

Laddove per una cementeria che di solito sorge in prossimità di cave calcaree o di marne calcaree, il quantitativo da movimentare è di 2 t di minerale per 1 t di CaO .

Nel caso dei fanghi il trasporto inciderebbe in maniera doppia rispetto al caso normale.

Facendo riferimento ad una percorrenza media di circa 100 km per ferrovia avremmo un costo supplementare per il trasporto :

$$5000 \cdot 2 = 10.000 \text{ Lit/t CaO}$$

e per un quantitativo di

$$0,18 \cdot 1000 \cdot 10^3 = 180.000 \text{ t/a di fanghi}$$

un costo complessivo di circa 1 miliardo di Lit/a.

Conclusioni

I fanghi di distillazione, se impiegati in cementeria come materia prima sostitutiva del carbonato di Ca o di marne calcaree, sarebbero penalizzati di un sovrapprezzo di 48.000 Lit/t su un costo complessivo di 60.000 Lit/t di cemento ottenuto per via tradizionale.

Inoltre i problemi tecnici sopra elencati non sono stati ad oggi superati.

Pertanto i fanghi di distillazione non possono essere utilizzati nella produzione di cemento.

2.2.6. Utilizzazione dei fanghi come materiali da costruzione

Nell'ottica di trovare una possibile utilizzazione dei solidi contenuti nel liquido distillazione, la Soc. SOLVAY ha effettuato tutta una serie di studi sia presso i propri Laboratori di Ricerca sia conferendo tali studi a docenti dell'Università Libera di Bruxelles.

Le linee di studio sviluppate dalle predette Università sono state le seguenti :

- a) fabbricazione di blocchi di calcestruzzo
- b) fabbricazione di blocchi di calcestruzzo espanso leggero.

a) Blocchi di calcestruzzo

Il principio è di utilizzare i fanghi della distillazione né lavati né essiccati ma solamente concentrati al 27% in materie solide, per centrifugazione, in modo da attivare la presa idraulica di scorie di alto forno e sabbia e ottenere così un

calcestruzzo di resistenza meccanica uguale a quella dei cementi metallurgici o sursolfati. Anche dopo lavaggio, la presenza di cloruri interdico l'impiego dei fanghi per la produzione di cemento armato; potrebbe essere prevista la fabbricazione di elementi prefabbricati.

Nella miscela: sabbia, scorie di alto forno, fanghi non lavati, questi ultimi intervengono come attivatori di presa delle scorie grazie al loro tenore in calce, solfato e cloruro di calcio.

I materiali ottenuti secondo questo procedimento, sottoposti alle prove normalizzate in cementeria, hanno evidenziato i seguenti inconvenienti :

- efflorescenza
- ritiro all'essiccazione molto superiore alla norma (2,5 mm/m contro 0,5)
- rigonfiamento a seguito di una successiva umidificazione.

Per questi motivi i cloruri devono essere rimossi dai fanghi mediante lavaggi che hanno però l'inconveniente di solubilizzare anche la calce e di qui la necessità di aggiungere un acceleratore di presa con aggravio dei costi per materie prime).

Valutazione della fattibilità dell'operazione

Valgono anche per questa possibile utilizzazione le considerazioni già fatte in occasione dell'impiego di fanghi in cementeria, vale a dire gli elevati costi di trattamento (separazione e lavaggio) e di trasporto che penalizzano fortemente i fanghi come surrogati delle materie prime attualmente utilizzate in queste produzioni.

b) Blocchi di calcestruzzo espanso leggero

Sotto ponendo a cottura con vapore una miscela costituita da:

- fanghi della distillazione
- scorie di alto forno
- sabbia addizionata di acqua ossigenata o polvere di Al.

Si ottiene un calcestruzzo espanso leggero (peso specifico = $0,6 \div 0,7 \text{ kg/dm}^3$).

La creazione di alveoli nella massa è infatti affidata allo sviluppo di ossigeno (nel caso di impiego di acqua ossigenata) o di idrogeno (reazione di polvere di alluminio con la calce).

Durante le prove di ricerca di una miscela ottimale dei vari costituenti ci si è resi conto della necessità di effettuare alcune azioni preliminari, tra le quali :

- lavaggio dei fanghi per ridurre i cloruri in modo da eliminare l'igroscopicità

In riferimento alla composizione di alcuni prodotti già commercializzati nel Nord Europa, sono state effettuate delle prove per verificare quale tipo di miscela dava luogo ad un manufatto che più si avvicinava a quelli già esistenti.

La miscela costituita da:

fanghi distillazione	=	30%	peso
scorie	=	9%	"
calce	=	9%	"
sabbia	=	52%	"

rappresenta la combinazione ottimale dei vari componenti.

Prove effettuate su scala pilota

Al fine di valutare meglio la fattibilità di un simile prodotto, sono stati presi contatti con produttori in Belgio di materiali simili in modo da effettuare presso di loro ulteriori prove.

Queste prove hanno mostrato che :

- l'impasto preparato a partire dai fanghi della distillazione presentava una viscosità nettamente più elevata di quella ottenuta partendo dalle materie prime abituali. Ciò comporta delle difficoltà tecnologiche di messa in opera (miscelatore, riempimento degli stampi, ...).

In più la resistenza meccanica del prodotto finito sarebbe insufficiente per la mancanza di omogeneità;

- per riportare la viscosità al suo valore normale occorrerebbe aumentare considerevolmente la quantità d'acqua introdotta nella mescola. Da qui un allungamento importante del tempo di presa prima della sformatura (20 ore contro 4) ed un aumento considerevole dei consumi di combustibile e tempi di cottura.

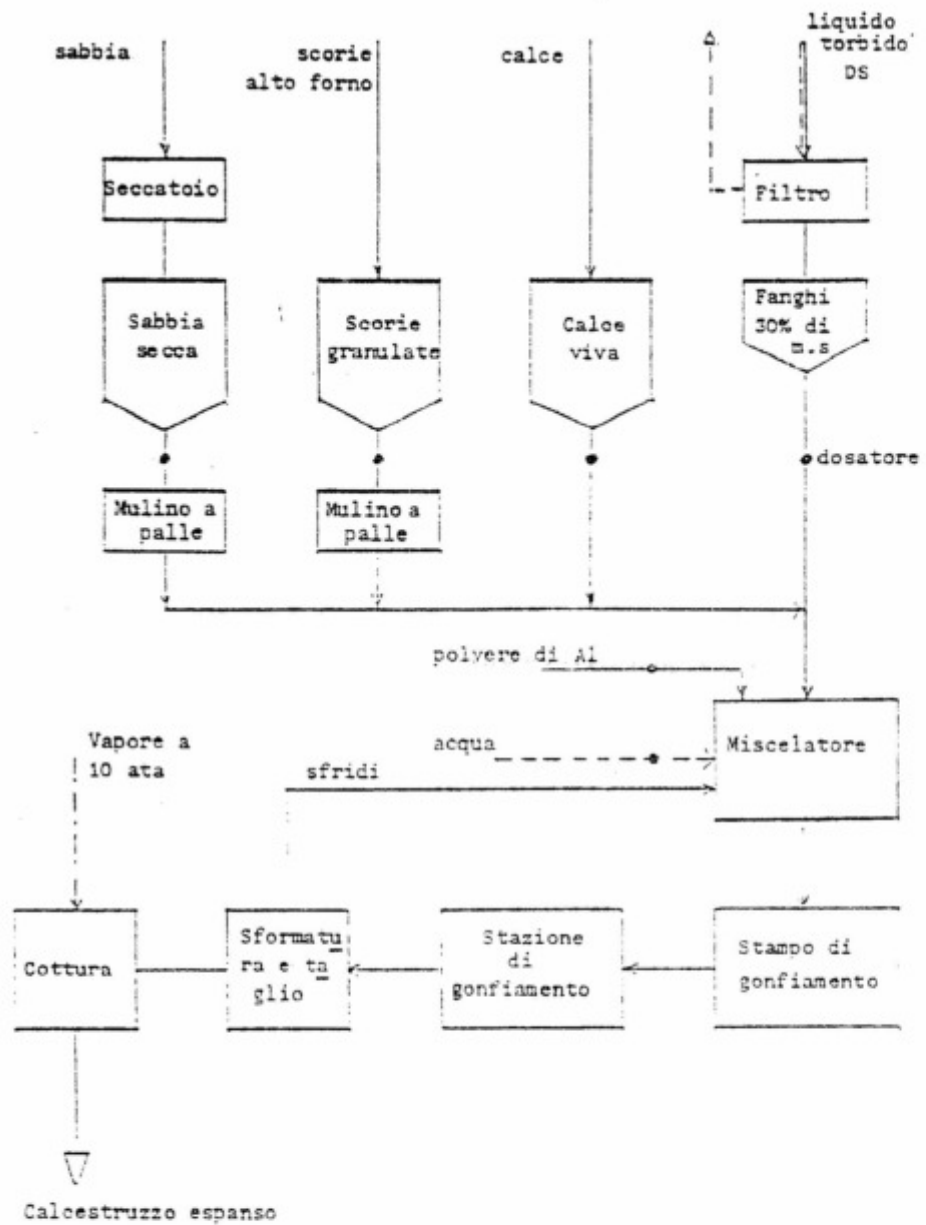
A seguito di queste reali difficoltà operative, fu deciso (agosto 1978) di interrompere questi studi.

Aspetti economici

Dando per scontato che attraverso studi ulteriori, queste difficoltà possano venir superate, abbiamo voluto, in prima approssimazione, vedere come l'impianto dovrebbe essere costituito e fare una

stima degli investimenti necessari e dei relativi costi di produzione di un tale prodotto.

Sulla base di quanto realizzato dalla fabbrica Durox a Ulbach, l'adattamento di un'unità per la produzione di calcestruzzo espanso potrebbe essere concepito sulla stregua del flow-sheet seguente:



Taglia della nuova unità

La taglia della nuova unità, pensata ubicata a breve distanza da
gli stabilimenti di Rosignano (~ 5 km), dovrebbe essere dimensio
nata sulla base di una disponibilità annua di :

180 kt/a di fanghi secchi che corrispondono a
600 kt/a di calcestruzzo espanso leggero, ovvero
920.000 m³/a di " " "

- Gli investimenti necessari per un'installazione di tali dimensio
ni ammonterebbero a:

10 miliardi di Lit per il trattamento fanghi:

filtrazione, lavaggio e invio alla fabbri-
ca di calcestruzzo espanso

36 miliardi di Lit per l'unità da 920.000 m³/a di calcestruzzo
leggero

46 miliardi di Lit in totale.

Quindi investimenti di grossa entità per produrre un prodotto a
costi grosso modo equivalenti rispetto a quello fabbricato usan
do i materiali tradizionali (calce, cemento, sabbia, polvere di
Al) e per il quale il mercato in Italia è praticamente inesistente.

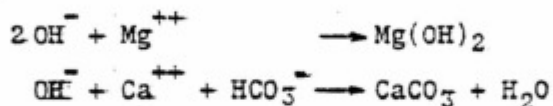
Concludendo possiamo quindi affermare che anche questa possibili
tà di impiego dei fanghi di distillazione deve essere ritenuta ir
realizzabile.

3. SMALTIMENTO DEI FANGHI IN MARE

3.1. Interazioni tra fanghi e acqua di mare

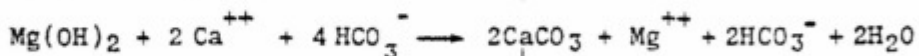
Come interazioni chimiche tra i fanghi e il mare va tenuto presente che :

- il Ca(OH)_2 : la calce ancora presente nei fanghi depura l'acqua di mare già nella sua immissione nel Fosso Bianco, con rapporti di diluizione $< 1 : 10$, dando luogo a formazioni di idrato di Mg, secondo la reazione



l'idrato di Mg agisce da flocculante nei confronti dei solidi in sospensione impedendo una classificazione granulometrica dei solidi durante la sedimentazione del fango in mare.

Inoltre è da tenere presente che con rapporti di diluizione maggiori ($1 : 60$) quali appunto si hanno nell'immissione del Fosso Bianco in mare si verifica la successiva messa in soluzione del Mg(OH)_2 secondo la reazione :



dando luogo ad un precipitato finissimo di carbonato di calcio che forma la striscia bianca in mare.

Per il CaSO_4 si assiste parimenti ad un passaggio in soluzione con diminuzione del fango stesso.

Quindi in definitiva l'immissione del Fosso Bianco in mare altro non è che del carbonato di calcio più altre sostanze inerti.

3.2. Superficie marina interessata dall'effluente

Per quanto si tratti di un inquinamento completamente inerte nei riguardi della vita acquatica, la sospensione di carbonato di calcio rende appariscente l'acqua di mare, creando la ben nota macchia bianca che interessa abbastanza intensamente un'area di 40 ettari e che in misura minore si estende per un centinaio di ettari. Nel complesso questi 150 ettari di mare rappresentano il sistema di diluizione e neutralizzazione delle acque reflue la cui estensione è inferiore a quella occorrente per il trattamento e stoccaggio dei fanghi a terra.

La neutralizzazione avviene a spese del bicarbonato del mare che in effetti non è consumato ma trasformato da bicarbonato di Ca in bicarbonato di Mg.

La diluizione si ottiene sfruttando l'enorme volume dell'acqua di mare che in definitiva non riceve sostanze estranee in quanto la composizione qualitativa dello scarico coincide con quella del mare.

3.3. Quantificazione del fenomeno

Valutando il fenomeno da un punto di vista quantitativo abbiamo riportato in allegato 9 un grafico che mostra i quantitativi di materiali solidi scaricati annualmente in mare dallo stabilimento di Rosignano dal 1920 al 1980. Si nota che, dopo la fermata dell'impianto di caustificazione, i valori medi annuali si aggirano sulle 200.000 t/a di materie solide.

D'altra parte, secondo dei dati, riportati nell'indagine della TECNECO ("Prima relazione sulla situazione ambientale del Paese" vol. I pag.134 e ricavati dai dati delle stazioni torbometriche riportati negli annuali idrologici) le portate solide in sospensio

ne trasportate al mare dai corsi d'acqua ammontano per l'Italia al valore medio di 497 t/km².anno.

Prendendo questo valore anche per la Toscana, anche se in alcune zone della regione i fenomeni erosivi sono maggiori delle medie del Paese, risulta che annualmente vengono riversate in mare :

$$497 \cdot 22943 = 11.400.000 \text{ t di solidi}$$

corrispondenti a 31000 t/g (22943 km² = superficie della Toscana).

Naturalmente lo scarico per il fenomeno naturale di questi solidi (limo, argille, calcari, sabbie, marne gessose, ecc.) non avviene secondo un apporto costante, bensì con una variabilità estrema in dipendenza dei periodi di piena o di magra dei corsi d'acqua.

Per il fiume Arno (bacino di 8186 km²), applicando i dati precedenti risulterebbe un apporto medio annuo di

$$8186 \cdot 497 = 4.050.000 \text{ t}$$

corrispondente ad un apporto giornaliero di 11000 t/g.

Questo apporto medio, si riduce in realtà a poche decine di tonnellate al giorno in periodo di magra, mentre in periodo di piena (con portate massime dell'ordine di 2000 m³/sec) tale apporto può essere di circa 100'000 t/g.

Abbiamo riportato in allegato n. 10 un grafico che mette in evidenza il confronto tra i quantitativi scaricati da un fiume come l'Arno e quelli relativi allo scarico della Sodiara.

Abbiamo esposto questi dati per dimostrare come per opera dei fiumi (trascurando l'erosione delle coste) vi sia un apporto naturale molto elevato di solidi in mare.

3.4. Effetti di questi scarichi in mare

In uno studio dettagliato e seguito nel 1964 (e confermato da misure più recenti: 1974) sulle modificazioni dei fondali e della linea di spiaggia risulta :

- una parte di questi solidi tende a ripascere le spiagge verso sud con l'importante risultato, anche ai fini turistici, di attenuare gli effetti del noto e grave problema di erosione delle spiagge che si presentano così costituite da materiale compatto, di coerenza normale;
- la maggior parte di questi solidi (60 - 70%) è dispersa, per effetto delle correnti e del moto ondoso, verso gli alti fondali;
- una quota parte ha sedimentato e sedimenta in una zona di mare antistante lo sbocco, ricoprendo un'area di circa 1 km².

4. CONCLUSIONI

Nel capitolo 2 di questa relazione abbiamo studiato le possibili soluzioni miranti ad un'utilizzazione dei fanghi della distillazione in settori diversi di attività industriali.

Abbiamo dimostrato come, nonostante gli studi effettuati dalla Soc. SOLVAY & Cie e da altri Istituti di ricerca, non sia stato possibile dare nessuna attuazione pratica a queste soluzioni per il coesistere, quasi sempre, di queste quattro cause:

- mancanza di mercato
- elevati consumi energetici
- investimenti considerevoli
- problemi tecnici non risolti

Ci preme sottolineare soprattutto l'enorme fabbisogno di energia che sarebbe necessaria per utilizzare un materiale inerte a contenuto energetico nullo. Basti pensare che, se avessimo dovuto essiccare i fanghi prodotti fin dalla messa in marcia della Sodiera in vista di una loro utilizzazione altrove, avremmo consumato complessivamente circa 1,3 milioni di tonnellate di olio combustibile. (Il consumo annuale per tutte le attività dello stabilimento di Rosignano è stato per il 1980 di circa 200.000 t di O.C.).

Una soluzione alternativa all'invio in mare avrebbe potuto essere, per Rosignano, la creazione di grossi bacini di ritenzione : le dighe. Se questa soluzione fosse stata adottata fin dall'inizio della produzione di carbonato di sodio, oggi ci troveremmo ad aver occupato, tenuto conto dei quantitativi globalmente scaricati, un'area di circa 150 ha con un'altezza di fango di 14 m.

Sono ben facilmente immaginabili i rischi collegati con una soluzione di questo genere, la deturpazione del paesaggio, senza contare che

verosimilmente non rispetteremmo il vincolo posto dal Regolamento Ministeriale (G.U. n. 48 del 21/2/1977) dove alle Norme Tecniche generali prescrive :

".... lo scarico dei fanghi al suolo deve essere effettuato nel la salvaguardia del preminente interesse paesaggistico e naturalistico...."

"E' vincolante inoltre il non danneggiamento delle falde acquifere sotterranee eventualmente presenti".

Riteniamo pertanto di poter concludere che la soluzione in vigore da oltre 60 anni per gli stabilimenti di Rosignano costituisca la soluzione più ragionevole, meno dispendiosa energeticamente e meno inquinante che si potesse adottare nelle condizioni territoriali esistenti.

* * *

LISTA DEGLI ALLEGATI

- ALLEGATO 1 : Descrizione del processo Solvay
- ALLEGATO 2 : Descrizione del metaborato di sodio
- ALLEGATO 3 : Grafici B.83049 Dt 1458
- ALLEGATO 4 : Sovrasaturazioni in CaSO_4 di miscele di spurgo DT-DS
e acque di mare
- ALLEGATO 5 : Schema a blocchi: acidificazione con H_2SO_4 e produzione
di gesso
- ALLEGATO 6 : Costruzioni di dighe: considerazioni di base
- ALLEGATO 7 : Foto delle dighe di Tavaux
- ALLEGATO 8 : Consumo di combustibile per essiccare 1 t di materia
solida
- ALLEGATO 9 : Quantità di solidi scaricati in mare dalla messa in mar-
cia degli stabilimenti
- ALLEGATO 10 : Confronto tra le quantità di solidi scaricati in mare
e quelle trasportate dall'Arno

* * *

CARBONATO DI SODIOProprietà

E' denominato comunemente "soda". La forma cristallina anidra corrisponde alla formula Na_2CO_3 .

Può dar luogo a specie cristalline con acqua di cristallizzazione. Sono noti il monoidrato $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, l'eptaidrato $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e il decaidrato $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

La tabella ed il diagramma, che seguono, illustrano le caratteristiche del sistema $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$:

(v. figura 1)

Il carbonato di sodio si presenta di norma sotto forma di polvere cristallina più o meno granulata, solubile in acqua con sviluppo di calore. Le soluzioni acquose hanno pH nettamente alcalino (10,5 - 11,7).

La reazione con acidi dà luogo a sviluppo di CO_2 .

Il carbonato di sodio fonde a 851°C ., a temperature superiori tende lentamente a dissociarsi liberando CO_2 .

Il sale anidro a contatto dell'aria assorbe lentamente umidità (con formazione di monoidrato) e CO_2 (con formazione di NaHCO_3).

Stato naturale

Giacimenti di soda naturale (mista a bicarbonato e solfato di sodio, sali potassici, borace, ecc.) si trovano in varie parti del mondo.

Il carbonato di sodio può presentarsi nella forma cristallina $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ denominata natron; in polvere quale efflorescenza della massa cristallina $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ detta termnatrite. Comune è anche il sesquicarbonato $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ noto sotto il nome di trona o urao.

Questi depositi si trovano normalmente in zone desertiche o aride e si possono presentare anche sotto forma di soluzioni formanti stagni o laghi.

Giacimenti si trovano in Egitto, Kenia, Messico, Venezuela, Cile, ma sono soprattutto i giacimenti negli USA (California, Wyoming) che sono i più cospicui e che hanno assunto negli ultimi tempi grande importanza industriale per la fabbricazione del carbonato di sodio.

Le ipotesi sulla genesi di questi giacimenti sono controverse.

Cenni storici

La soda era nota fin dalla più remota antichità. Gli egizi utilizzarono il natron nel processo di mummificazione.

In Europa la soda naturale era poco conosciuta e fino al XVIII° secolo fu estratta dalle ceneri risultanti dalla calcinazione di vegetali ricchi in sodio. Una pianta speciale la salsola era coltivata in Spagna al solo scopo di ottenere la soda.

Il prodotto era scarso e di conseguenza a prezzo elevato. Prodotti che erano ottenuti con l'impiego di soda erano a loro volta influenzati in quantità e in prezzo (v. vetro).

La produzione industriale del carbonato di sodio si affermò nella prima metà del XIX° secolo con il processo Leblanc.

Secondo il processo Leblanc si partiva da NaCl che veniva trasformato in Na₂SO₄ con produzione fatale di acido cloridrico.

Il Na₂SO₄ veniva trasformato in carbonato di sodio per calcinazione in forni in presenza di carbone e carbonato di calcio secondo le reazioni seguenti :



Dalla lisciviazione di questa soda "greggia" era ottenuta a seconda della temperatura di cristallizzazione la soda "in polvere" (Na₂CO₃.H₂O) o a freddo la soda in cristalli Na₂CO₃.10H₂O.

Questo processo di fabbricazione doveva essere soppiantato dal processo Solvay all'ammoniaca realizzato industrialmente nella seconda metà del XIX° secolo.

Oltre una maggiore economicità il processo Solvay permette di ottenere carbonato di sodio anidro con conseguenti maggiori economie di trasporto.

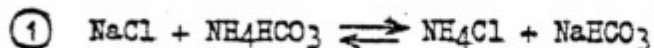
Lo sviluppo inoltre dell'industria elettrolitica del cloro-soda tolse al processo Leblanc la possibilità di un impiego economico dell'HCl nella produzione del cloro.

La produzione di soda con il processo Leblanc iniziò il suo declino a partire dal 1880 e fu abbandonata negli anni 20.

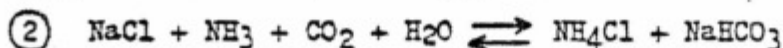
Produzione

Processo Solvay

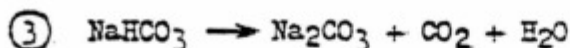
Il processo messo a punto industrialmente nel 1863 a Couillet presso Charleroi da Ernesto Solvay, si basa sulla reazione seguente, già precedentemente conosciuta :



In pratica si ottiene la precipitazione del bicarbonato di sodio facendo assorbire da una soluzione concentrata di cloruro di sodio dell' NH_3 e della CO_2 gassosa :



Dal bicarbonato si ottiene per riscaldamento il carbonato di sodio :

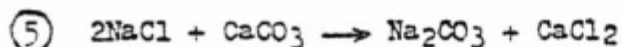


La soluzione, da cui è precipitato il bicarbonato di sodio contenente l'ammoniaca sotto forma di cloruro di ammonio, viene trattata con latte di calce e sottoposta a distillazione per il ricupero dell'ammoniaca che viene riciclata :



Nella fase di calcinazione del bicarbonato si recupera parte (teor. 50%) della CO_2 necessaria alla reazione $\textcircled{1}$, l'altra metà (l'aliquota effettivamente utilizzata) essendo ottenuta dalla cottura del calcare per avere la calce necessaria alla reazione $\textcircled{4}$.

In definitiva il processo Solvay potrebbe essere riassunto dalla seguente espressione che non rappresenta una reazione chimica, realizzabile direttamente, bensì un'espressione in cui sono messi in evidenza i prodotti di partenza e quelli finali :



Il processo è costituito da una serie di operazioni che possono essere schematizzate come segue :

- 1) Preparazione della soluzione satura di cloruro di sodio (salamoia).
- 2) Depurazione della salamoia.
- 3) Assorbimento dell' NH_3 .
- 4) Precipitazione del bicarbonato di sodio.
- 5) Filtrazione del bicarbonato.
- 6) Decomposizione del bicarbonato di sodio in carbonato per riscaldamento.

- 7) Cottura del calcare.
- 8) Preparazione del latte di calce.
- 9) Ricupero dell'ammoniaca.

Queste diverse fasi sono visualizzate nello schema di processo che segue (v. figura 2).

1) Preparazione della salamoia

Si deve disporre di una soluzione pressochè satura di cloruro di sodio (305 - 315 g/l) che si può ottenere :

- a) partendo da prodotto solido (sale marino o salgemma);
- b) ottenendo la salamoia direttamente da giacimenti salini per iniezione di acqua ed estrazione della soluzione satura.

Procedimento che risulta più economico quando i giacimenti non sono troppo distanti dagli impianti di produzione potendosi fare il trasporto della salamoia tramite tubazione.

Esistono tecniche diverse per raggiungere lo strato di salgemma mediante una trivellazione (sondaggio) e introduzione di acqua per estrarre la salamoia

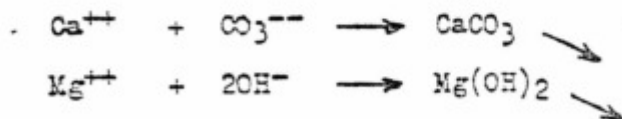
2) Depurazione della salamoia

La salamoia ottenuta contiene in soluzione anche altri sali. Le principali impurità sono normalmente il Ca^{++} , il Mg^{++} e fra gli anioni l' SO_4^{--} .

Il Ca ed il Mg verrebbero durante il processo a precipitare inquinando da una parte il prodotto e incrostando le apparecchiature in cui ha luogo la precipitazione.

L' SO_4 , invece, nella fase di recupero dell'ammoniaca in presenza di un forte eccesso di ioni Ca precipita per raggiunto prodotto di solubilità del $CaSO_4$ dando luogo ad una forte incrostazione dei distillatori.

Nella fase di depurazione Ca e Mg vengono eliminati per precipitazione trattando la salamoia con Na_2CO_3 e NaOH (o $Ca(OH)_2$) :



Il precipitato è separato per decantazione ed evacuato sotto forma di fango ispessito.

La salamoia depurata è inviata all'assorbimento.

Per diminuire l'entità delle incrostazioni di solfato di calcio ai distillatori, può essere conveniente per alcune salamoie procedere ad un trattamento di depurazione in due tempi :

- I) introduzione di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con conseguente precipitazione di $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ per raggiunto limite di solubilità ed abbassamento quindi del tenore in SO_4 nella salamoia depurata. Contemporaneamente si ha precipitazione del Mg come idrossido;
- II) introduzione del Na_2CO_3 per precipitare il calcio ancora presente.

3) Assorbimento dell' NH_3

La saturazione della salamoia con NH_3 proveniente dalla fase di ricupero, si effettua in assorbitori che sono simili alle comuni colonne a riempimento.

I gas ammoniacali contengono anche della CO_2 derivante dalla decomposizione del NH_4HCO_3 residuo.

Inoltre vi è pure introdotta una parte aliquota della CO_2 ottenuta dalla cottura del calcare (v. punto 7).

All'uscita dell'assorbitore si ottiene perciò una salamoia ammoniacale parzialmente carbonatata.

Nell'assorbitore dopo una certa altezza di scrubber sono intercalate delle casse refrigeranti a tubi d'acqua.

Infatti l'assorbimento dell' NH_3 , della CO_2 e la conseguente reazione con formazione di composti fra NH_3 e CO_2 , sono tutti esotermici. In condizioni adiabatiche la temperatura aumenterebbe di circa 90°C portando la soluzione ammoniacale all'ebollizione.

Mediante le casse refrigeranti la temperatura può essere mantenuta entro i 60°C .

La solubilità del NaCl diminuisce notevolmente in presenza di ammoniaca.

La precipitazione di NaCl dalla salamoia non ha però luogo per due ragioni :

- a) l'assorbimento dell' NH_3 dà luogo ad un aumento di volume dell'ordine del 10%;
- b) l'ammoniaca proveniente dalla sezione recupero contiene del vapore acqueo che agisce da diluente della salamoia.

4) Precipitazione del bicarbonato di sodio

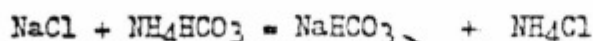
La salamoia ammoniacale è inviata alla colonna di carbonatazione, dove ha luogo la precipitazione del bicarbonato di sodio (v. figura 3).

La colonna di bicarbonatazione consta di due sezioni : la superiore costituita da una colonna a piatti, alla base della quale (metà colonna) viene introdotta la CO₂ proveniente dalla cottura del calcare.

La sezione inferiore è costituita ad una serie di casse refrigeranti a tubi d'acqua per eliminare il calore di reazione. Alla base di questa sezione viene insufflata dalla CO₂ a più alto titolo, proveniente in parte dai forni a calce e dal ricupero nella fase di decomposizione del bicarbonato in carbonato di sodio.

Dal fondo delle colonne esce la sospensione che è inviata alla filtrazione.

La reazione :



arriva ad un punto di equilibrio per cui la percentuale di precipitazione teorica è di circa il 78%.

In pratica circa il 75% del NaCl viene trasformato, mentre il restante 25% resta nelle acque madri.

La precipitazione del bicarbonato determina un incrostamento abbastanza rapido della colonna, con diminuzione dell'efficacia refrigerante e conseguente perdita di rendimento.

La marcia industriale di una colonna è ciclica. Ogni periodo di produzione è seguito da una fase di disincretazione mediante circolazione di salamoia ammoniacale.

5) Filtrazione del bicarbonato

La separazione del bicarbonato dalle acque madri avviene per filtrazione.

Il tipo di filtro più comunemente usato è del tipo rotativo a funzionamento continuo

Durante la filtrazione si effettua un lavaggio, altrimenti nel prodotto finito si avrebbe una quantità troppo rilevante di cloruro di sodio.

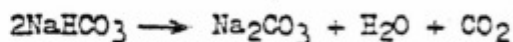
Il bicarbonato umido è inviato alla fase di essiccamento e di decomposizione.

Il prodotto umido contiene circa il 15% di acqua.

Il liquido contenente NaCl, NH₄Cl, NH₄HCO₃ è inviato alla sezione di recupero dell'ammoniaca (v. punto 9).

6) Decomposizione del bicarbonato in carbonato di sodio

E' necessario trasformare il bicarbonato di sodio in carbonato secondo la reazione :



In pratica per ottenere una trasformazione completa è necessario raggiungere una temperatura di 175-190°C.

Il tipo di forno normalmente usato è quello rotativo chiuso per poter recuperare la CO₂ che si sviluppa.

E' vantaggioso ottenere il calore necessario da vapore quando questo sia stato, a un livello termico superiore, utilizzato per la produzione di energia elettrica.

Gli essiccatoi rotativi di questo tipo sono equipaggiati con dei fasci tubieri in cui il vapore circola all'interno dei tubi.

Il prodotto ottenuto è finemente pulverulento ed ha mediamente le seguenti caratteristiche :

Na ₂ CO ₃	99%	
NaCl	0,7%	
peso spec. apparente	0,5	g/cm ³
granulometria :	inferiore a 0,25 mm	90-95%
	inferiore a 0,062 "	15-20%

Questo prodotto comunemente chiamato soda leggera, per le sue caratteristiche granulometriche, ha tendenza da una parte a dar luogo a polveri e dall'altra parte a "compattarsi" perdendo di scorrevolezza.

Si hanno perciò difficoltà sia nel dosaggio del prodotto sia nella miscelazione con altri materiali specialmente se granulari (v. fabb. del vetro) potendosi avere fenomeni di segregazione nelle miscele.

Un prodotto a grana più grossa corrisponde meglio allo scopo. Il prodotto può venire perciò sottoposto ad un processo di densificazione al fine di aumentarne la granulometria per ottenere la cosiddetta soda densa.

Il carbonato di sodio viene addizionato di acqua a temperatura elevata in modo da provocare la trasformazione del carbonato anidro in monoidrato.

Si ottiene a questo punto una agglomerazione dei cristalli con formazione di granuli di maggior diametro.

Il monoidrato umido viene essiccato a carbonato anidro restando gli agglomerati cristallini cementati dall'evaporazione delle acque madri.

Il prodotto ottenuto ha le stesse caratteristiche chimiche della soda leggera, differiscono quelle fisiche :

peso specifico apparente	1 g/cm ³	
granulometria : superiore a	1 mm	2-5 %
inferiore a	0,125 mm	2-5 %

7) Cottura del calcare

Per l'ottenimento del Na_2CO_3 è necessario, come si è visto, disporre di CO_2 e nel tempo stesso di una quantità equivalente di CaO per il recupero dell' NH_3 .

Questi sono ottenuti per cottura del calcare :



La necessità di avere della calce di buona cottura e del gas al titolo più elevato possibile in CO_2 , nonché le forti quantità in gioco, hanno fatto preferire il forno cilindrico verticale con caricamento dall'alto del calcare più il combustibile (normalmente coke) ed estrazione della calce dal basso, dove viene insufflata l'aria necessaria alla combustione.

Nel forno si ha quindi una zona di preriscaldamento, una zona di cottura ed una di raffreddamento.

Il coke è aggiunto al calcare in misura di circa il 7%.

Un'appropriata pezzatura del calcare e del coke è un requisito essenziale per ottenere rese elevate.

Il gas estratto dalla testa dei forni è costituito da CO_2 (41-43%), il resto essendo essenzialmente costituito da azoto. In una buona conduzione dei forni l'ossigeno residuo e il CO risultano solo di qualche decimo per cento.

Il gas prima della sua utilizzazione nel processo subisce un lavaggio per eliminare le polveri trascinate.

La calce estratta dal basso dei forni è inviata ai dissolutori.

8) Preparazione del latte di calce

La solubilità dell'idrato di calce essendo molto bassa, nel trattamento della calce con acqua si ottiene una sospensione di idrossido, detta latte di calce.

L'acqua viene aggiunta in quantità tale da ottenere una sospensione veicolabile per tubazione.

Per la preparazione del latte di calce si utilizzano dei dissolutori del tipo a tamburo cilindrico rotativo.

La concentrazione in calce del latte dipende anche dalla natura della calce ottenuta.

Le calci cosiddette grasse tendono a parità di titolo a dare sospensione meno scorrevole delle calci magre, così che per le prime bisogna impiegare una maggiore quantità d'acqua.

Il titolo in Ca(OH)_2 oscilla normalmente intorno ai 300 g/l.

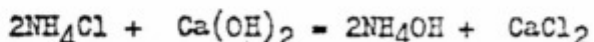
9) Ricupero dell' NH_3

Le acque madri provenienti dalla filtrazione del bicarbonato contengono (convenzionalmente) l'ammoniaca sotto forma di cloruri e carbonati.

La prima fase di ricupero consiste nella decomposizione per riscaldamento mediante i vapori provenienti dal distillatore dei carbonati con conseguente distillazione della CO₂ e parzialmente dell'NH₃ ad essa legata.

In questo modo si opera un ricupero di CO₂ che rientra in ciclo. Altrimenti questa oltre a non essere utilizzata consumerebbe inutilmente una equivalente quantità di calce.

Il liquido contenente ora NH₄Cl, NH₄OH e CO₃ solo in piccole quantità viene in un mescolatore addizionato con latte di calce in modo da spostare tutta l'ammoniaca combinata :



Questa soluzione alimenta una colonna di distillazione a passette alla cui base viene introdotto vapore.

I vapori ammoniacali escono dall'alto a trattare le acque madri provenienti dalla filtrazione e poi sono condensati con ricupero dell'ammoniaca.

Dal basso si estrae una soluzione alcalina costituita essenzialmente da NaCl e CaCl₂. In sospensione sono, però presenti Ca(OH)₂ in eccesso, CaCO₃ (proveniente dal latte di calce e dalla precipitazione del CO₃ residuo) e CaSO₄ precipitato in quanto nella salamoia vi è sempre presenza di SO₄.

La quantità di solido in sospensione è dell'ordine di 15-20 g/l.

Questi solidi uniti a quelli provenienti dalla depurazione della salamoia fanno sì che per ogni tonnellata di soda prodotta si abbiano 110-200 kg di solidi inerti di rifiuto.

Gli scarichi liquidi del processo alla soda pongono pertanto un problema di smaltimento e per l'elevata quantità di solidi sospesi e per il contenuto in cloruri della soluzione, nel caso dello scarico in acqua dolce.

Dal liquido si può ricavare come prodotto commerciale il CaCl₂ con ricupero collaterale dell'NaCl.

La domanda di cloruro di calcio però risulta largamente inferiore alla quantità ottenuta nella fabbricazione del carbonato di sodio.

Quantità

Le quantità in gioco sono indicativamente le seguenti :

per produrre 1.000 kg di Na₂CO₃
occorrono : 1.600 kg di NaCl
1.200 " di CaCO₃
8.000 " di acqua totale

NB

ne risultano : 180-200 kg di solidi
1.000 " di CaCl_2
500 " di NaCl residuo

Estrazione della soda naturale

La soda naturale fino a pochi anni fa aveva scarsissima importanza nel mercato del carbonato di sodio.

Negli ultimi anni però, negli USA, l'estrazione della soda da depositi naturali ha preso un grandissimo sviluppo tanto che la soda prodotta negli Stati Uniti è per l'80% di origine naturale (situazione 1978).

Questo fatto è dovuto a due fattori :

- 1) l'esistenza di importanti depositi di soda economicamente sfruttabile;
- 2) i crescenti costi sopportati dagli impianti all'ammoniaca per ottemperare ai limiti imposti ai loro scarichi.

Il carbonato di sodio nei depositi naturali, sia soluzioni sia sali solidi, si trova misto ad altri sali di sodio (solfato, cloruro, borace) e di potassio.

Il principale deposito sotto forma di "lago salato" è il Searles Lake in California.

In questo caso, per ottenere il prodotto finito, si parte da una soluzione preventivamente concentrata fino a saturazione, che secondo uno dei processi in atto è sottoposta ai seguenti trattamenti (v. fig.5) :

- I) La soluzione viene trattata con CO_2 con trasformazione del Na_2CO_3 in NaHCO_3 , che, data la sua minore solubilità, precipita.
- II) Filtrazione del bicarbonato dalle acque madri.
Le acque madri residue dalla filtrazione vengono iniettate negli strati profondi del deposito di soda naturale.
- III) Essiccazione di questo bicarbonato greggio e trasformazione in carbonato.

La CO_2 ottenuta da questa decomposizione viene riciclata per l'effettuazione dello stadio I) di precipitazione.

La quantità di CO_2 ottenuta corrisponde teoricamente a quella necessaria per la precipitazione.

Le perdite (e la CO_2 necessaria al primo avviamento) sono compensate con CO_2 recuperata da fumi di combustione (normalmente processo di assorbimento con monostanolamina).

IV) Il carbonato così ottenuto per presenza di diverse impurità, anche di origine organica, risulta colorato.

Per ottenere un prodotto "bianco" si opera, con aggiunta di nitrato di sodio, una calcinazione a 450°C.

V) Il prodotto così ottenuto viene ricristallizzato per umidificazione e monoidrato per ottenere la "soda densa" dopo lavaggio e disidratazione.

La soda naturale del Wyoming invece, che si presenta sotto forma di strati di trona (sesquicarbonato $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ associato a circa 15% di sterile insolubile) è estratta a circa 250-500 m di profondità, con le tecniche classiche di coltivazione delle miniere sotterranee.

Il processo di raffinazione avviene normalmente secondo le tappe seguenti :

- I) Calcinazione del trona. Ciò dà luogo a un carbonato greggio.
- II) Messa in soluzione nell'acqua di questo carbonato.
- III) Separazione dello sterile insolubile per decantazione e filtrazione.
- IV) Eliminazione delle materie organiche (coloranti) con carbone attivo.
- V) Cristallizzazione sotto forma di monoidrato in evaporatore-cristallizzatore.
- VI) Centrifugazione del monoidrato e disidratazione in essiccatore per ottenere la soda densa.

U s i

Il carbonato di sodio è usato in grandissime quantità nell'industria del vetro.

La miscela per la produzione di vetri correnti contiene in media una quantità di carbonato di sodio corrispondente a circa 200 kg per tonnellata di vetro finito.

E' usato pure nell'industria chimica nella produzione dei fosfati e polifosfati, del silicato di sodio, del nitrato di sodio, del cromato ed altri sali di sodio.

Trova impiego anche nelle fasi di preparazione dei detergenti per usi domestici ed industriali, nell'industria delle colle e gelatine e quale neutralizzatore di acidità.

Orientativamente i consumi dell'insieme dei principali mercati d'Europa Occidentale continentale (Benelux, Francia, Italia, RFA, Spagna) si ripartiscono

come segue fra i principali usi (situazione 1978) :

- industria vetraria	62 %
- siderurgia (desolforazione della ghisa)	5 %
- detergenti	4 %
- industria chimica (compresi fosfati e silicati) e diversi	29 %

Le quantità prodotte nell'anno 1978 si aggirano :

USA	7.500.000 t	di cui circa 80% da soda naturale
Europa Occ.	6.000.000 t	
Italia	700.000 t	

Bibliografia :

- T.P. HOU : Manufacture of Soda - Reinhold Publ. Corp.
New York
- Rant : Die Erzeugung von Soda
Ferdinand Enke Verlag - Stuttgart

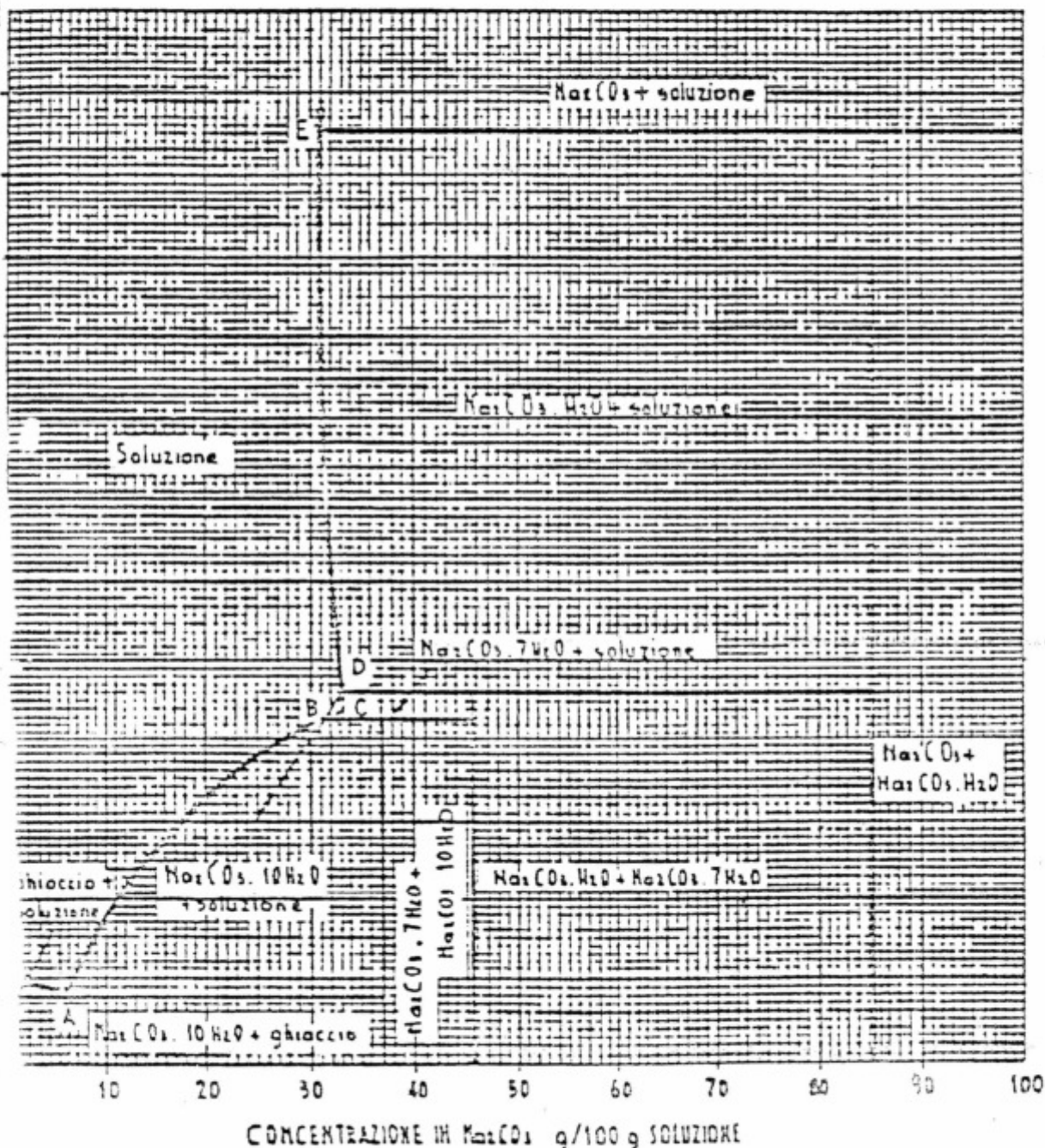
Allegati

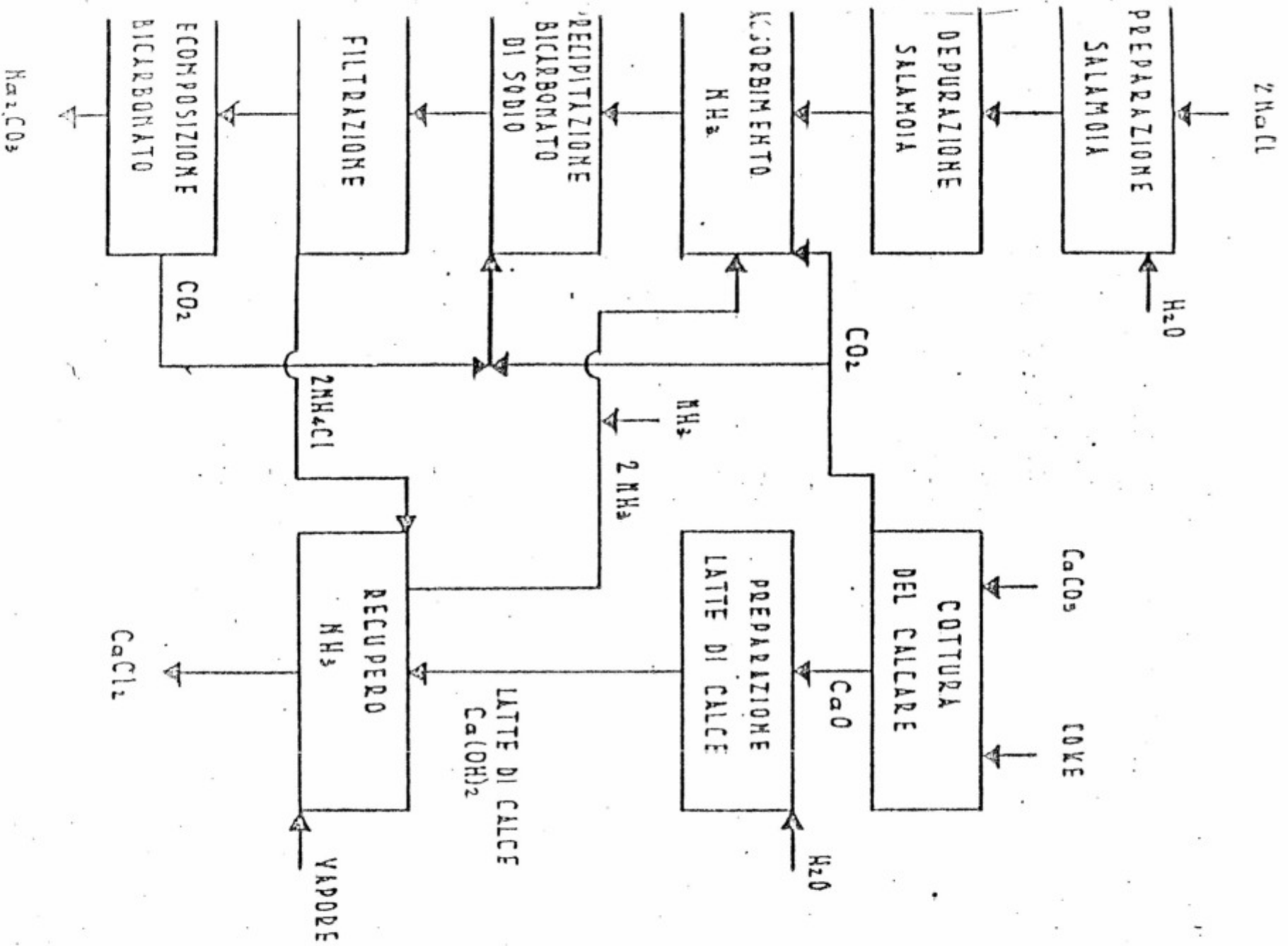
n° 4 figure c.s.d.

SOLUBILITÀ NEL SISTEMA $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

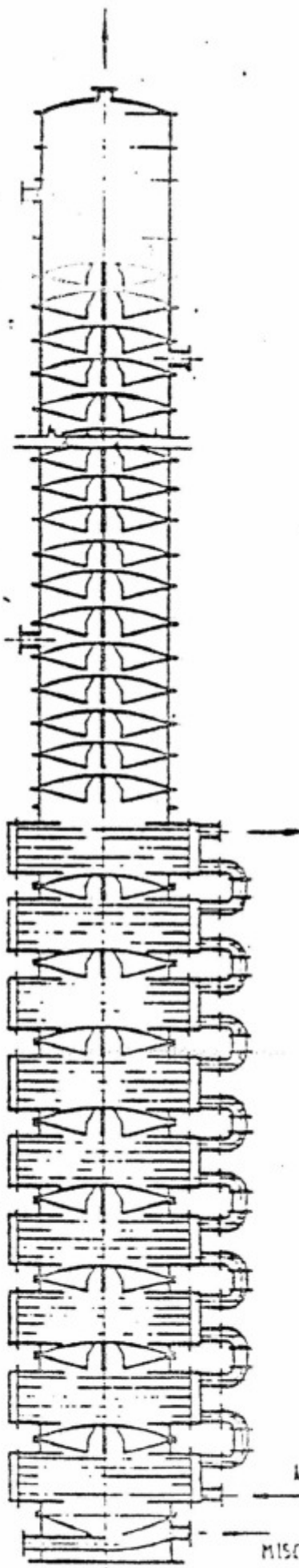
TEMPERATURA E CONCENTRAZIONI CORRISPONDENTE AI PUNTI DOPPI

PUNTI DOPPI	TEMPERATURA °C	CONC IN Na_2CO_3 g/100 g SOLUZIONE	CORPI DI FONDO
A	-2.1	5.93	GHIACCIO + $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
B	32.0	31.26	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
C	32.96	55.35	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (INSTABILE)
D	35.57	33.21	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
E	105 ± 5	31.15	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + Na_2CO_3





DAI FORNI A CALCE



ACQUA DI RAFFREDDAMENTO

MISCELA AL 60% DI CO₂

COLONNA DI PRECIPITAZIONE

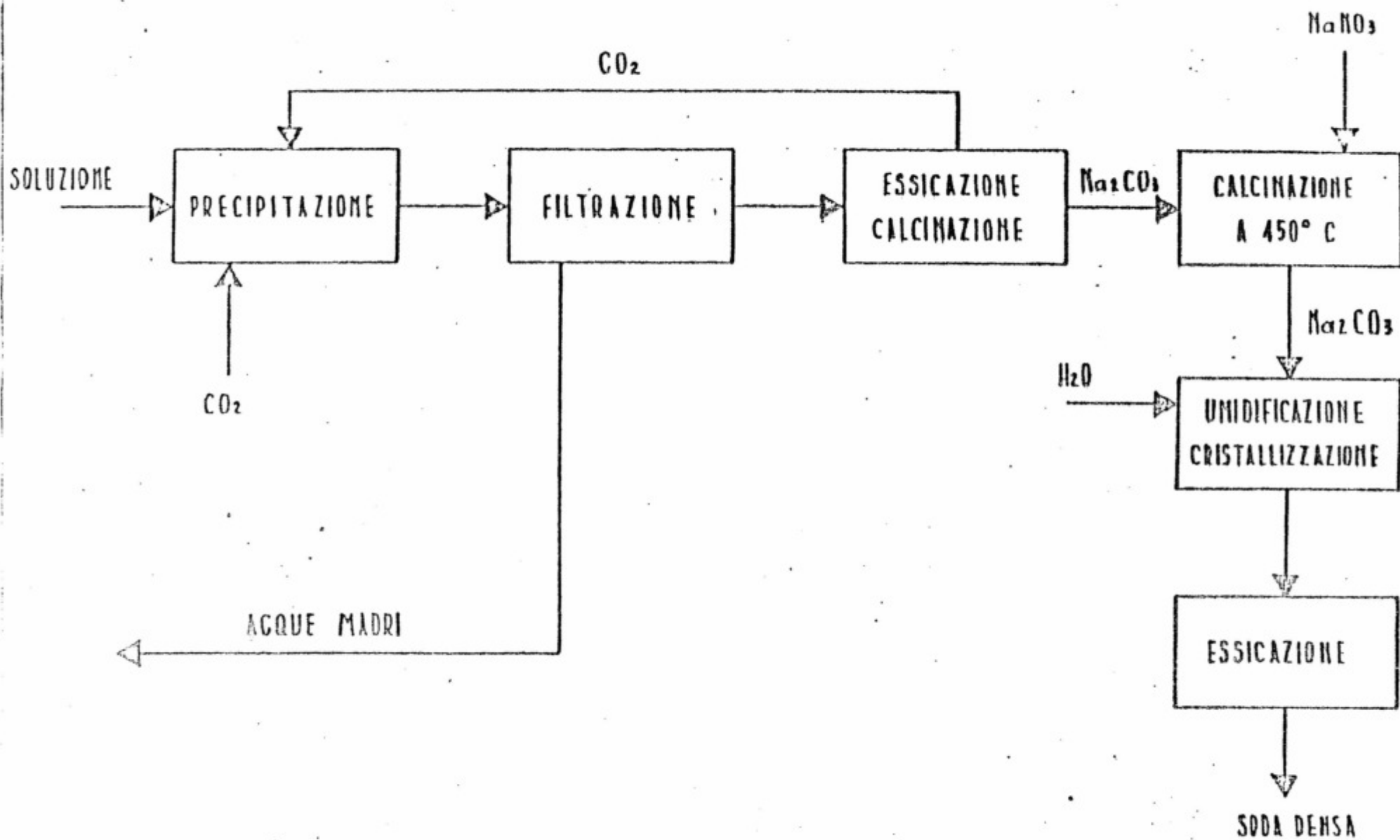


Fig. 5

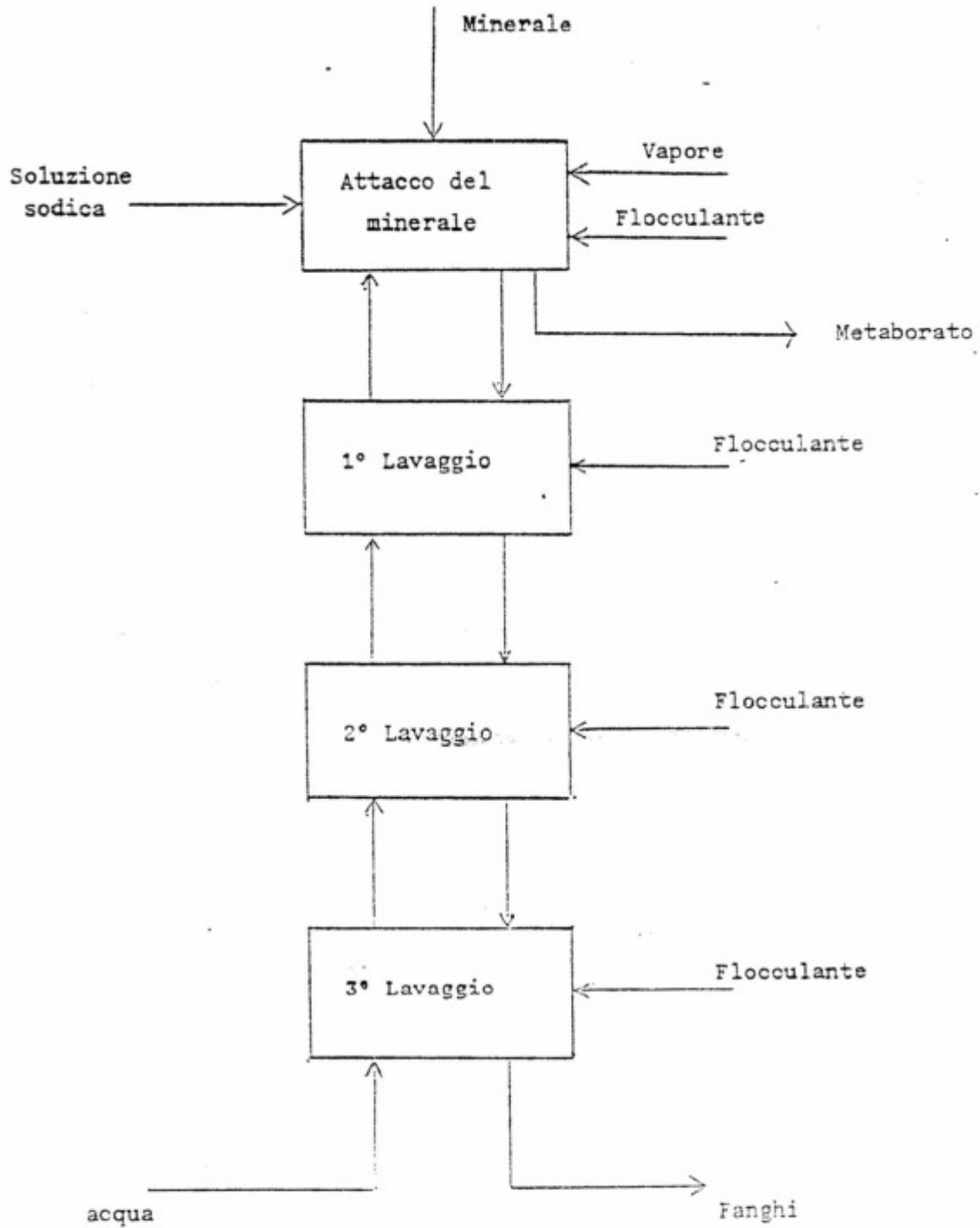
L'impianto di metaborato è dimensionato in modo tale da produrre 100 t/g di MBS che possono dar luogo a 220 t/g di perborato di Na.

Riportiamo in allegato uno schema a blocchi dell'impianto di metaborato.

Allegati :

- 1 schema a blocchi

SCHEMA A BLOCCHI - IMPIANTO METABORATO DI SODIO



FABBRICAZIONE DI METABORATO DI SODIO

La fabbricazione di Metaborato di Sodio (MBS) costituisce la prima fase nella produzione di Perborato di Sodio (PBS).

Il metaborato è ottenuto a seguito di una reazione fra minerale borico, di origine e composizione diversa, e una soluzione sodica: (NaOH - Na₂CO₃).

Il minerale borico usato può essere di due diversi tipi :

Ulexite : 2 CaO . Na₂O . 5B₂O₃ . 16H₂O

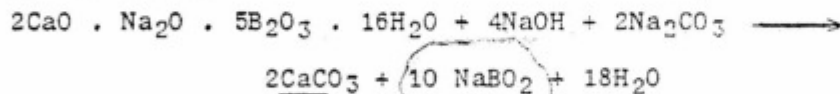
proveniente o dalla Turchia o dal Perù

Tincal : Na₂O . 2B₂O₃ . 10 H₂O proveniente dalla Turchia

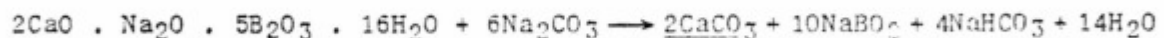
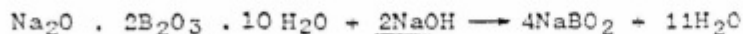
Entrambi i minerali contengono inoltre dal 10 al 15% di argille (silicati di alluminio) e del carbonato di calcio.

L'attacco del minerale con la soluzione sodica avviene in apparecchi muniti di agitatore.

Le reazioni in gioco sono :

A) con l'Ulexite

Dopo esaurimento di NaOH, la reazione prosegue con il carbonato di sodio:

B) con il Tincal

I fanghi così ottenuti vengono separati dalla soluzione di metaborato mediante flocculazione e decantazione.

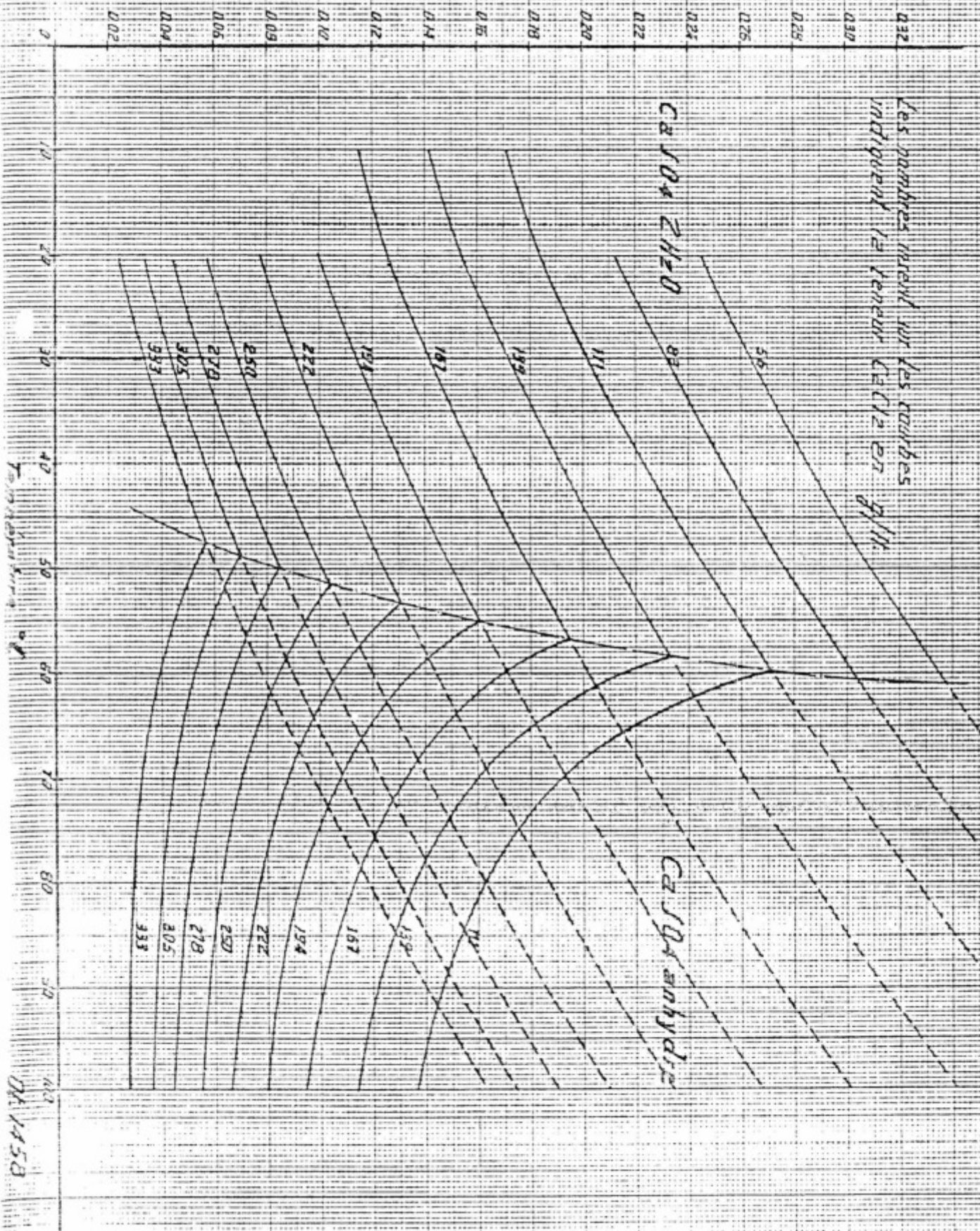
Dopo questa operazione si rendono però necessari lavaggi in controcorrente di questi fanghi in modo da eliminare la maggior parte di metaborato contenuto come liquido di imbibizione.

Solubilité de CaSO₄ dans les liquides chlorurés

Les nombres inscrits sur les courbes indiquent le teneur CaCl₂ en g/lit.

x 34 g/lit

CaSO₄



Température en °C

Dr. 1458

RAPPORTO DI DILUIZIONE CALCOLATO A PARTIRE DAI DATI DI SOLUBILITA' DELCaSO₄. 2H₂O IN PRESENZA DI CLORURI

Sulla base delle caratteristiche medie dei due fluidi sono state calcolate le concentrazioni in Ca e SO₄ delle loro miscele in rapporti variabili.

Il prodotto di queste concentrazioni è stato quindi calcolato per confrontarlo con il prodotto di solubilità, e dedurre quindi il rapporto di diluizione tra i due fluidi per uguagliare il prodotto di solubilità.

Caratteristiche assunte per i due fluidi

		Cl ⁻	Ca ⁺⁺	SO ₄ ⁼⁼
DT - DS	g/l	106,5	46	3,12
acqua di mare	"	21,2	0,45	2,93

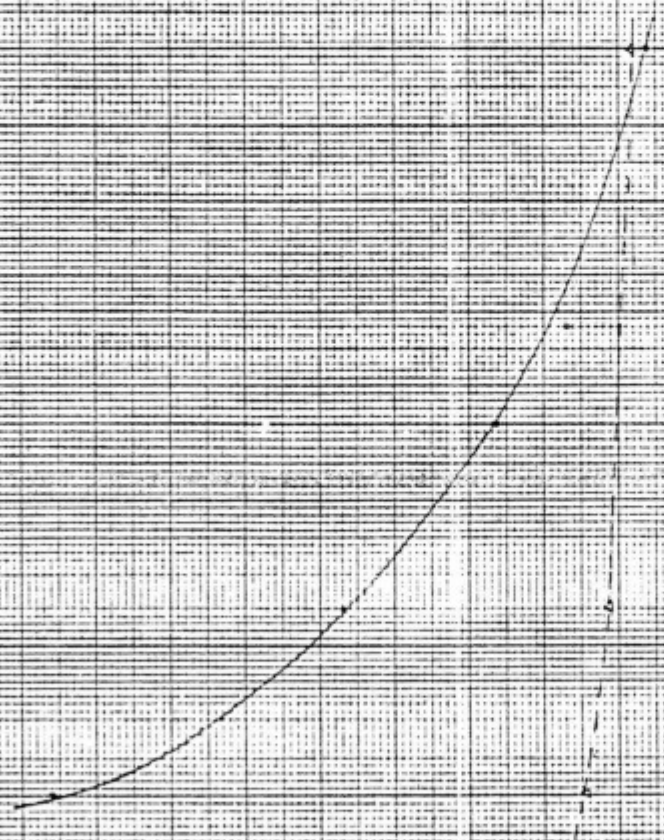
Il valore di prodotto di solubilità è ripreso dal diagramma n. 3a).

Nel diagramma allegato è invece riportato l'andamento del prodotto delle concentrazioni ioniche delle varie miscele, da cui si deduce che per ottenere una soluzione in equilibrio occorre miscelare un volume liquido DT-DS con almeno 30 volumi di acqua di mare.

Una verifica di laboratorio ha mostrato che con il rapporto di miscela 1 a 30 la soluzione è stabile.

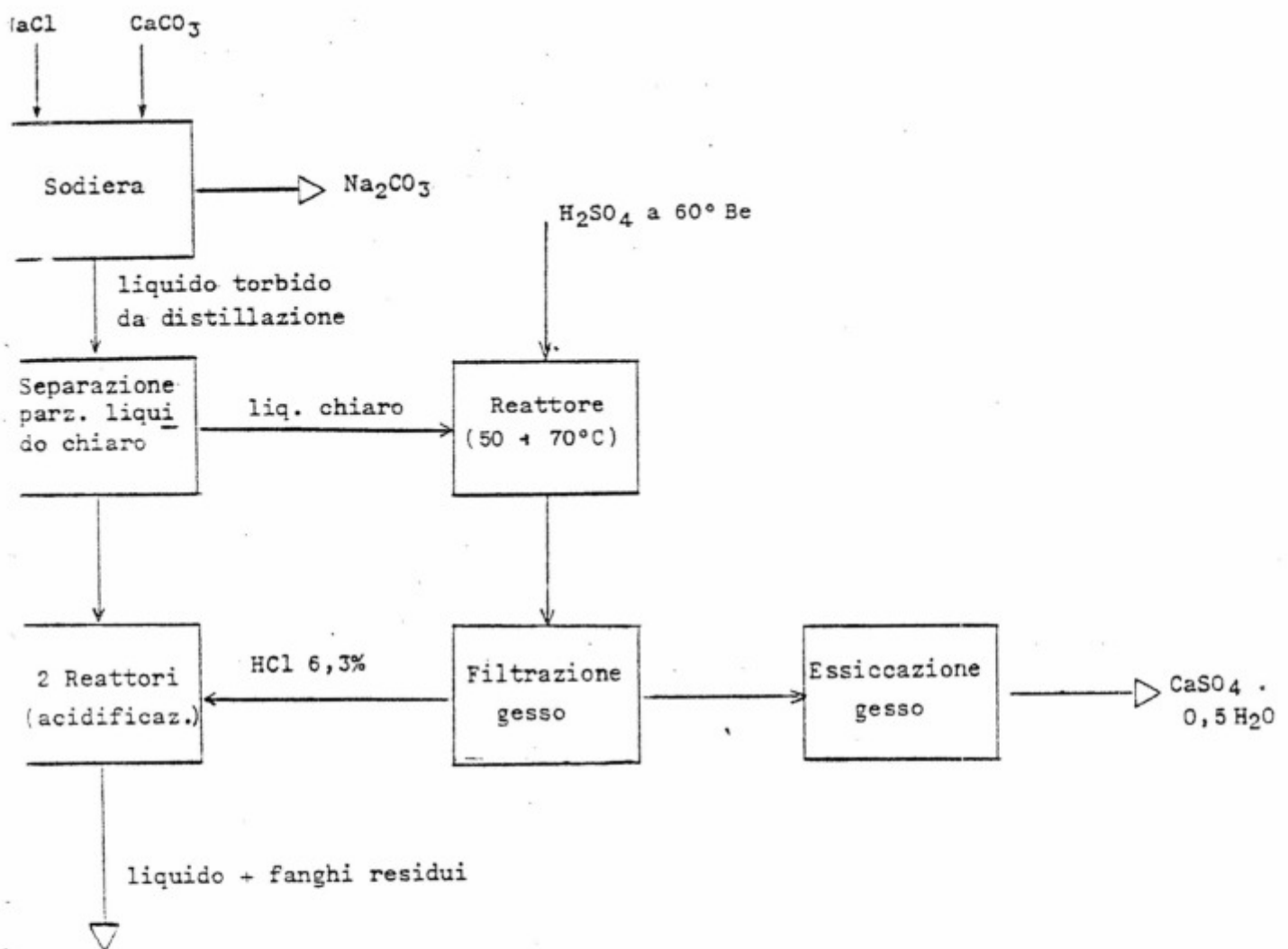
Allegati: 1 diagramma

Diagramma di concentrazione ionica e profilo di barriera nel caso di un elettrolita con
 un solo ione
 (profilo in giro a spirale di un
 cilindro)



profilo di concentrazione ionica
 profilo di barriera

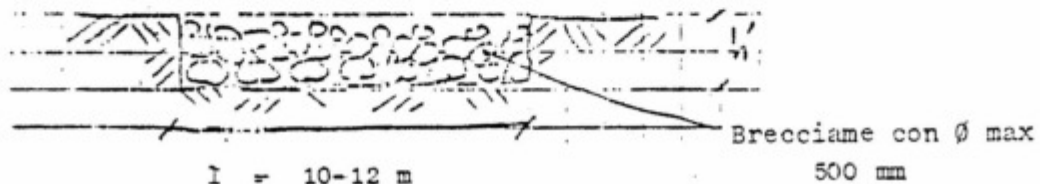
capacità di carica

ACIDIFICAZIONE CON H₂SO₄ E PRODUZIONE DI GESSO

COSTRUZIONE DELLA DIGAPremessa

Riportiamo alcuni suggerimenti sulle tecniche costruttive delle dighe. Occorre però tenere presente che molti elementi intervengono nella costruzione delle dighe pertanto le tecniche qui sotto riportate non costituiscono una "bibbia" bensì il risultato di più esperienze maturate, in quanto da zona a zona diversi sono i criteri da adottare.

La diga necessita di una fondazione ancorata nel terreno, ad una profondità che dipende dall'altezza desiderata



H tot. prevista (m)	h' (m)
< 13 - 14	0,4 - 0,5
< 20	0,75-0,80

Dighe con H tot sino a 20 m

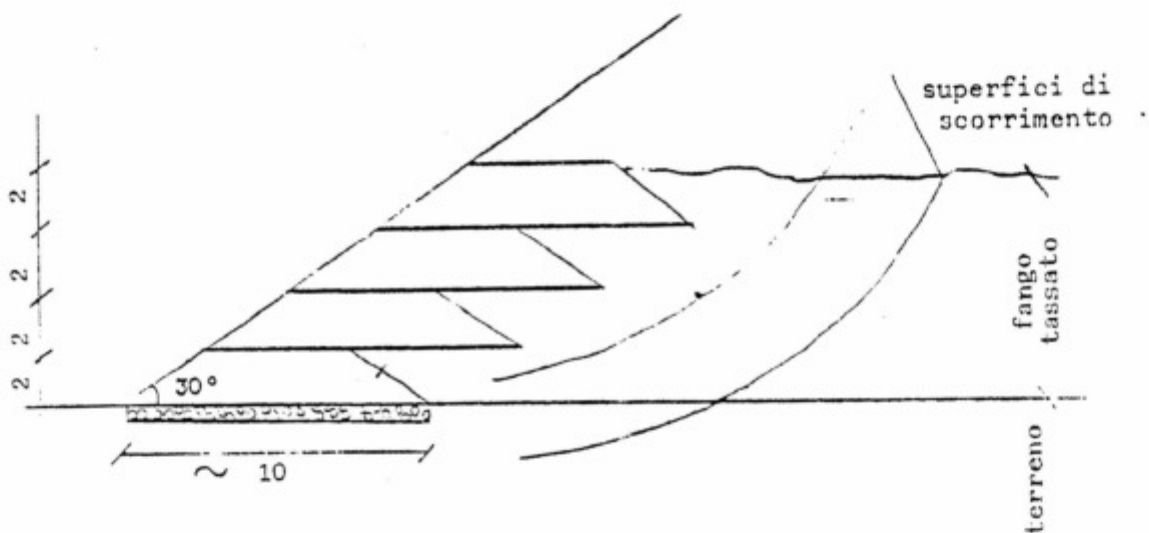
Sulla fondazione si costruisce una diga di $H' \sim 2$ m, con materiale sciolto di qualità buona: pietra di cava, piccolo calcare.

Bisogna utilizzare materiale di una certa granulometria: la diga deve essere filtrante.

L'angolo d'attrito in mucchio è $\sim 35^\circ$.

Si immette la sospensione: il fango riempie lo spazio a disposizione e si tassa.

A livello raggiunto si devia la sospensione in un altro bacino; si attende un periodo di consolidazione e si costruisce una seconda diga di $H' \sim 2$ m, fondata in parte sulla prima e in parte sul fango consolidato, in modo da mantenere all'esterno un piano inclinato di $\sim 35^\circ$. Questa operazione di sopraelevazione può così continuare sino all'altezza massima prescelta e controllata nel tempo in base ai calcoli di stabilità.

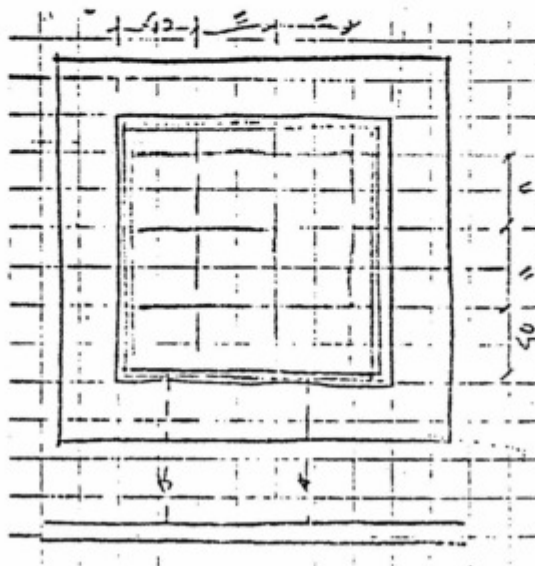


Dighe con $H_{tot} > 20$ m

Si costruiscono inizialmente delle dighe con $H' \sim 2$ m, sovrapposte sino a ~ 20 m, poi si inizia la seconda fase di sopraelevazione, secondo l'inclinazione dell'angolo di attrito delle dighe.

Naturalmente bisogna, nella prima fase, sottofondare all'esterno il nuovo tratto di diga.

Questi canali comunicano con un fossato interno, che è raccordato all'esterni della diga con un altro fossato.



Questa tecnica non è però ancora generalizzata anche in considerazione del notevole aumento dei costi per la costruzione dei bacini.

Impermeabilizzazioni

Finora non sono state ancora fatte, perché la tecnica attuale non sembra ancora affidabile per questo tipo di bacino e comunque sono molto costose e non danno garanzia. A questo scopo possono essere usate:

- argille ben compattate (attenzione alla qualità delle argille)
- film di plastica: costo (spessore 0,5(?) - 1 mm): difficoltà di saldare sul posto, difficoltà di fori o strappi locali per irregolarità del terreno, invecchiamento del materiale.

Da prove fatte il PVC si comporta meglio del PE (polietilene).

Prove di resistenza dei fanghi

Si tratta di prove abbastanza delicate in quanto le tecniche classiche non possono essere adattate tal quali ai fanghi.

Esse darebbero, in questo caso, dei valori errati.

Scelta del numero dei bacini

Conviene limitare il numero dei bacini per risparmiare sul materiale delle dighe.

Basarsi su:

- 1 bacino di riempimento
- 1 " " consolidazione (~ 6 mesi)
- 1 " " sopraelevazione

Se i bacini sono sufficientemente grandi rispetto alla marcia e se la tecnica di sopraelevazione è efficace (lavoro rapido), bastano 2 bacini.

61
62
63
64
65
66
67
68
69
1370
71
72
73
74
75
76
77
78
79
1380

1370
1380

5.4 0007-0015

CONFRONTO FRA LA QUANTITÀ DI SOLIDI
 SCARICATA IN MARE IN UN ANNO E
 QUELLA TRASPORTATA DALL'ARNO

Solidi Ton/anno

4×10^6

3×10^6

2×10^6

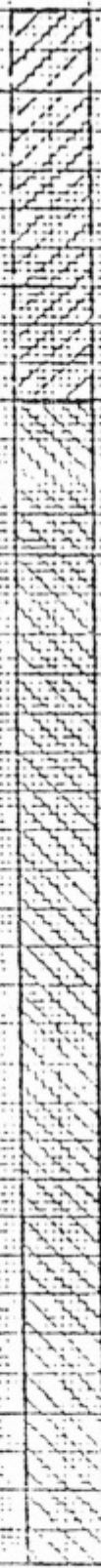
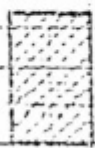
1×10^6

0

ARNO

SOBIEVA E CAUSSEMERONNE

SOBIEVA E MERONNE



INDICE DEGLI ARGOMENTI

1. NATURA DEL PROBLEMA

- 1.1. Qualità e quantità dei reflui
- 1.2. Caratteristiche chimico-fisiche

2. LINEE DI STUDIO SVILUPPATE

2.1. Eliminazione dei fanghi

- 2.1.1. Diluizione con acqua dolce
- 2.1.2. Diluizione con acqua di mare
- 2.1.3. Acidificazione con acido cloridrico
- 2.1.4. Acidificazione con acido solforico
 - 2.1.4.1. Produzione di solfato di calcio aghiforme
- 2.1.5. Invio dei fanghi nei giacimenti esausti del sale

2.2. Separazione e ricupero

- 2.2.1. Dighe
- 2.2.2. Separazione dei fanghi dalla sospensione e trattamenti successivi
- 2.2.3. Impiego dei fanghi in agricoltura
- 2.2.4. Impiego dei fanghi in Siderurgia
- 2.2.5. Impiego dei fanghi in Cementeria
- 2.2.6. Utilizzazione dei fanghi come materiale da costruzione

3. SMALTIMENTO DEI FANGHI IN MARE

- 3.1. Interazioni tra fanghi e acqua di mare
- 3.2. Superficie marina interessata dall'effluente
- 3.3. Quantificazione del fenomeno
- 3.4. Effetti di questi scarichi in mare

4. CONCLUSIONI
