

DGpostacertificata



Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio
del Mare – Direzione Generale Valutazioni Ambientali

Da: solvay.rosignano@pec.it
Inviato: lunedì 27 gennaio 2014 19:55
A: MATTM Div. IV-AIA Posta Certificata; protocollo ISPRA
Cc: francesco posar; roberta nigro; marco mazzoni; raffaele calabre de feo; stefano piccoli
Oggetto: Informazioni aggiuntive su solidi sospesi - invio 1 di 5
Allegati: Informazioni aggiuntive su solidi sospesi - gennaio 2014.pdf; Relazione tecnica AdP 2010-rev4-giugno 2013.pdf

E.prot DVA-2014-0002232 del 29/01/2014

Destinatari:
MATTM - DGVA-Divisione IV - AIA
Gruppo Istruttore procedimento ID127/434 (dr. M. Mazzoni)

Il sottoscritto, per conto del Gestore Solvay Chimica Italia S.p.A. di cui ing. Davide Papavero Legale Rappresentante, invia la seguente documentazione informativa, come da allegati. Date le dimensioni dei documenti, si procede a n°5 invii sequenziali.

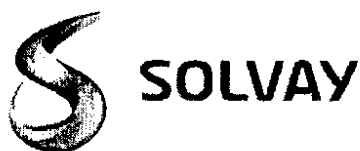
Cordiali saluti.

Il Referente Controlli AIA
Francesco Posar

Dr. Francesco Posar
Solvay Essential Chemicals
Responsabile HSE e RSPP di Stabilimento, Cantieri,
Sol.Mare, SOLVAL e SIS - Referente controlli A.I.A.

T: +39 0586 721184 - M: +39 345 4887682
Solvay Chimica Italia S.p.A.
Stabilimento di Rosignano
Via Piave, 6
57016 Rosignano M.mo fraz. Rosignano Solvay (LI)
ITALY
www.solvay.com





Spett.le
**Ministero dell'Ambiente e della Tutela
del Territorio e del Mare**
DGVA- Divisione IV - AIA
Via C. Colombo, 44 - 00147 ROMA
PEC: aia@PEC.minambiente.it

e p.c.

**Al Presidente della Commissione AIA-
IPPC presso
I.S.P.R.A.**

Servizio interdipartimentale per
l'indirizzo, il coordinamento e il controllo
delle attività ispettive
Via V. Brancati, 48 - 00144 ROMA
PEC: protocollo.ispra@legalmall.it



Oggetto: istanza di modifica sostanziale del Decreto di AIA N. Prot. DVA-DEC-2010-0000496 del 6 agosto 2010 (procedimento istruttorio ID 127/434) - richiesta di modifica del limite dei solidi in sospensione per scarico in mare in linea con quanto previsto con i BAT references comunitari "IPCC-Reference Document on Best Available Techniques for the Manufactural of LargeVolume Inorganics Carbonato di Sodio (Chapter 2-Soda Ash) nel rispetto del principio di cui al capitolo 1.2 "Acque Reflue Industriali", Paragrafo 1.2.1 "Prescrizioni Generali", dell'Allegato 5 "Limiti di emissione degli scarichi idrici" degli Allegati alla Parte Terza del DLgs.152/2006 s.m.i.

Con riferimento alla comunicazione di Codesto Ministero del 20 dicembre 2013 (CIPPC-00-2013-0002400) con la quale la scrivente è stata invitata a partecipare alla riunione del Gruppo Istruttore della modifica sostanziale dell'autorizzazione in oggetto(procedimento istruttorio ID 127/434) , al fine di contribuire ad un'informazione più puntuale su taluni aspetti che, dalle precedenti sedute, risulterebbero ancora oggetto di valutazione, la scrivente società ritiene necessario precisare quanto segue.

La scrivente ha sottoscritto il 31 luglio 2003 un Accordo di Programma con Codesto Ministero e con gli Enti locali (di seguito semplicemente "AdP"). Com'è certamente noto, in tale Accordo la scrivente aveva assunto l'impegno di raggiungere i tre seguenti obiettivi: i) la riduzione dei consumi di acqua dolce di falda per gli usi industriali del sito di Rosignano, ii) il passaggio alla tecnologia a membrana nel

processo produttivo cloro-soda e iii) la diminuzione dei solidi sospesi fino a 60 mila tonn/anno negli effluenti liquidi scaricati a mare.

Ricordiamo, solo per chiarezza espositiva, che nel 2003 non erano ancora state approvate le BREF del settore "Soda Ash", poi approvate e pubblicate nel 2007.

La scrivente ha, successivamente al 2003, realizzato tutti gli interventi previsti nel citato AdP raggiungendo, addirittura in anticipo, i primi due obiettivi, mentre non è stato possibile conseguire l'obiettivo sui solidi in sospensione. Nonostante la scrivente abbia realizzato tutti gli interventi tecnici pertinenti questo ultimo obiettivo, così come indicati nell'AdP del 2003 e nei successivi incontri del Comitato di Sorveglianza ex. Art.13 AdP - come da verbali dello stesso organismo -, tali interventi hanno portato, ad oggi, ad una riduzione solo parziale dei solidi sospesi scaricati a mare.

Per il mancato raggiungimento di quest'ultimo obiettivo la scrivente ha già più volte relazionato a partire dal settembre 2009 - come previsto dall'art.13 AdP - agli enti preposti sulle ragioni tecniche che non permettono il raggiungimento del limite di 60 mila tonn/anno ed ha richiesto - sempre a norma dell'art.13 AdP - la revisione di tale limite. Quale conferma dell'impossibilità del raggiungimento del suddetto limite di 60 mila tonn/anno, la scrivente ha, infatti, periodicamente rendicontato con apposite relazioni agli atti del Comitato di Sorveglianza l'esito di tutte le attività tecniche, di studio e di approfondimento portate avanti negli anni sempre finalizzate ad individuare soluzioni per l'ulteriore riduzione dei solidi sospesi presenti negli scarichi. A tal proposito si allegano alla presente l'ultimo documento già trasmesso nello scorso mese di giugno 2013 al suddetto Comitato, nonché il suo aggiornamento al mese di ottobre 2013 all'interno del quale le modifiche rispetto al documento precedente sono state evidenziate in rosso.

Per quanto attiene, invece, la BREF per il settore "Soda Ash" si precisa che, relativamente ai solidi in sospensione, questa prevede dati distinti per i due settori in cui tali solidi si originano:

- "Depurazione della salamoia", con il *range* 10+70 kgSS/tonn di soda prodotta¹ e

¹ Cfr. Sez.2.3.4.2 Waste Water from Brine Purification. nonché la BAT 11



SOLVAY

- **"Distillazione"**, alla BAT 9, con range 90+240 kgSS/tonn di soda prodotta e che detto limite non può essere raggiunto nel caso di utilizzo di calcare di bassa qualità².

Per quanto, invece, attiene le modalità di scarico, alla BAT 10 si prevede che nel caso di immissione in acque marine sia assicurata la dispersione dei solidi scaricati³. A riguardo di quest'ultimo documento richiamiamo la vostra attenzione sul fatto che la soluzione adottata dall'impianto di Torrelavega (Spagna) ivi citata per la dispersione in mare è riportata solo "a titolo di esempio", lasciando poi alle singole situazioni sito-specifiche l'individuazione delle modalità da adottare in ciascun singolo caso.

Per quanto concerne il tratto di mare antistante il punto di immissione dello scarico dello stabilimento di Rosignano si segnala che questo ha storicamente raggiunto una situazione di equilibrio che, da un lato, permette la dispersione dei solidi regolarmente scaricati (evitando, quindi, progressivi accumuli di solidi come previsto nella BAT 10) e, dall'altro, bilancia i fenomeni di erosione della costa, presenti in maniera significativa in tutto il circondario, mantenendo - sostanzialmente invariata - la linea di riva della costa antistante lo stabilimento. Il tutto senza avere effetti ecotossicologici. Tutti gli studi disponibili sui potenziali impatti ambientali a lungo termine dei solidi scaricati in mare concludono che, nelle condizioni attuali di scarico, non si evidenziano effetti avversi alla chimica dei sedimenti marini. Tra l'altro, con particolare riferimento al mercurio, l'indisponibilità di questo elemento nell'ambiente marino è confermata, oltre che dalle analisi di mercurio e metil-mercurio nella colonna d'acqua, anche dalle misure di concentrazione di mercurio nel tessuto dei pesci che risultano simili a quelle rilevate in altre aree nel bacine del Mediterraneo non influenzate da insediamenti industriali.

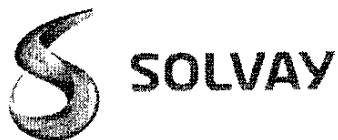
² BAT 9: "The quantity of suspended solids in the waste waters discharged from the distillation unit, within the range of 0.09 – 0.24 tonne solids per tonne of soda ash produced – see Sections 2.3, 2.3.1, 2.3.4.1, 2.3.4.1.1, 2.3.9.2 and 2.4.7.1.

In cases where a limestone deposit of lower grade, with the content of 85 to 95 % CaCO₃, is used, and where other limestones of better quality are not readily available, these levels will not be achievable.

This is a process related BAT, whilst, e.g. BAT 10 in this section, addresses downstream waste water treatment options outside of the process plant itself"

³ BAT 10: "With regard to the impact of waste waters (containing suspended solids and associated heavy metals) discharged from the production of soda ash to the aquatic environment:

A. Where the final discharge is made to the marine environment (to the sea or into an estuary of a river under tidal influence, depending on local considerations), to ensure dispersion of the solids avoiding localised build-up of deposited solids and in any case to minimise the discharge of heavy metals using feedstock selection -- see Sections 2.3.10.1.1, 2.4.7.2, 2.4.7.1 and 2.4.7.3"



A sostanziare quanto sopra, oltre che richiamare lo studio condotto dall'Università di Pisa, Dipartimento di Biologia, Unità di Biologia Marina ed Ecologia, Giugno 2012, "Studio ambientale dell'area marina antistante Rosignano Solvay" a Rosignano Solvay e quello della società Environ SpA del 2012 "Indagine ambientale sull'area marina antistante il sito Solvay di Rosignano", condotti su incarico della società scrivente, segnaliamo anche lo studio condotto dall'ARPAT "Realizzazione Indagini Ecotossicologiche sui solidi sospesi presenti nello scarico in mare della Solvay Chimica di Rosignano anno 2011" che così conclude: "la componente degli scarichi, privata dei solidi sospesi, è risultata priva di tossicità acuta" ed ancora "i solidi sospesi di tutti gli scarichi hanno evidenziato assenza di tossicità". Segnaliamo inoltre i dati pubblicati dalla suddetta Agenzia relativamente al 2013 "Annuario dei dati ambientali", relativi alla qualità delle acque e dei sedimenti della zona antistante lo scarico industriale, dai quali si evince che la qualità delle acque è già conforme agli obiettivi europei 2015 (Direttiva Europea 2000/60). Si trasmettono in allegato gli estratti dei due documenti editi dall'ARPAT citati, mentre per i primi due si conferma la disponibilità ad una loro deposito accompagnato da una illustrazione degli stessi da parte dei loro autori anche allo stesso Gruppo Istruttore.

Ad ogni buon fine la scrivente conferma l'impegno assunto durante la seduta del Gruppo Istruttore del 15 ottobre 2013, di eseguire o finanziare uno studio ambientale finalizzato i) a monitorare lo stato di salute dell'ambiente marino e dell'area ad esso prospiciente interessata dall'esercizio dello stabilimento ed ii) a valutare gli effetti conseguenti ad un diverso assetto produttivo dell'impianto di produzione di Carbonato di Sodio, compreso il caso di sua fermata, di ridotta produzione e di applicazione delle BAT.

Sulla base di quanto sopra riportato, la scrivente ritiene che sussistano tutti gli elementi perché venga modificato il limite dei solidi in sospensione indicato nel decreto AIA DVA-DEC-2010-0000496 del 06/08/2010 **nel rispetto del principio di cui al capitolo 1.2 Acque Reflue Industriali dell'Allegato 5 – Limiti di emissione degli scarichi idrici - degli Allegati alla Parte Terza del D.Lgs. 152/2006 s.m.i. che al paragrafo 1.2.1 "Prescrizioni Generali" così testualmente recita: "Nel caso di attività ricadenti nell'Allegato I del D.Lgs 18 febbraio 2005, n. 59 i valori limite di emissione possono essere definiti, in alternativa, per unità di prodotto in linea con quanto previsto con i BAT references comunitari e con le linee guide settoriali nazionali".** Si ritiene che l'applicazione di questo principio sia ampiamente giustificato dal fatto che



SOLVAY

- il limite sui "solidi speciali totali" di cui alla Tabella 3 del citato Allegato 5 non permette l'esercizio in alcun modo, in Italia, dell'attività di produzione del Carbonato di Sodio,
- l'AdP, per la parte relativa al limite dei solidi, sia stato superato, da un lato, dalla suddetta previsione normativa del D.Lgs. 152/2006 (capitolo 1.2 dell'Allegato 5 citato) e, dall'altro, dalle BAT – anch'esse successive all'AdP - che confermano come il limite di 60 mila tonn/anno, indicato nel 2003, non sia tecnicamente raggiungibile a costi sostenibili, come la scrivente ha già avuto modo di dimostrare ampiamente, fin dal 2009, sia a Codesto Ministero che agli Enti locali ed all'ARPAT,.

A complemento di quanto sopra alla scrivente preme anche ribadire fortemente, ancora una volta, che la mancata applicazione di limiti sugli scarichi di solidi sospesi in linea con quanto previsto dalle BAT sopra citate pone l'Impianto Sodiera di Rosignano in una condizione di forte penalizzazione competitiva rispetto agli altri siti europei, ai quali, invece, vengono applicati, nelle diverse condizioni sito-specifiche, i limiti fissati nei documenti di riferimento europei.

La scrivente società richiede, quindi, che nella modifica sostanziale dell'AIA in oggetto, nel rispetto di quanto previsto al sopra citato Capitolo 1.2 "Acque Reflue Industriali", Paragrafo 1.2.1 "Prescrizioni Generali", dell'Allegato 5 "Limiti di emissione degli scarichi idrici" degli Allegati alla Parte Terza del DLgs.152/2006 s.m.i., siano applicati al proprio impianto di produzione di Carbonato di Sodio di Rosignano i limiti di emissione, per unità di prodotto, in linea con quanto previsto dai BAT References comunitari "Soda Ash" per i solidi sospesi generati nei settori di Distillazione e Depurazione Salamoia.

Distinti saluti.

IL LEGALE RAPPRESENTANTE
(Raffaele Calabrese De Feo)

Allegati: c.s.d.

**SOLVAY CHIMICA ITALIA
STABILIMENTO DI ROSIGNANO**

Accordo di Programma 31.07.2003

Relazione tecnica sullo stato di avanzamento delle attività realizzate e previste dalla Società Solvay nell'ambito dell'AdP 31.07.03 (art.13, comma 4)

Tale documento è destinato ai Componenti del Comitato di Sorveglianza, istituito presso il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del territorio e del mare, ai sensi dell'art. 13 AdP 31.07.03

Settembre 2010; Aggiornato: Ottobre 2011; Giugno 2013; **Ottobre 2013**

Sommario

1	Introduzione	4
2	Bilancio delle azioni finalizzate	5
2.1	Riduzione scarichi dei solidi dovuti all'eccesso di pH.	5
2.2	Marcia dei CRG della depurazione salamoia.....	5
2.3	Abbassamento del contenuto CO ₃ nei distillatori	7
2.4	Eliminazione degli scarichi di acque sodiche dai processi BIR e SDD.....	8
3	Messa a regime dell'impianto "Fenice".....	8
3.1	Obiettivo: distruzione dei fanghi della depurazione salamoia con attacco acido - Progetto "Fenice"	8
3.2	Descrizione del processo Fenice iniziale	9
3.3	Miglioramento ed ampliamento impianto Fenice	10
3.4	Nuovo impianto di soccorso	11
3.4.1	Problematica.....	11
3.4.2	Descrizione dell'unità di soccorso	11
3.5	Prestazioni attuali dell'impianto di trattamento fanghi.....	12
3.5.1	Premessa.....	12
3.5.2	Prestazioni attuali.....	13
4	Marcia dei forni a calce e Qualità del calcare di San Carlo.....	14
4.1	Obiettivo: abbassamento del titolo in CO ₃ nel latte di calce.....	14
4.2	Premessa: principio di funzionamento di un forno a calce	15
4.2.1	Introduzione	15
4.2.2	Principi di funzionamento dei forni a calce di sodiera.....	16
4.2.3	Parametri che influenzano la marcia dei forni.	18
4.2.4	Indizi di "disfunzionamento" dei forni	19
4.3	Problematiche legate al calcare.....	19
4.3.1	"Crisi" dei forni a calce.....	19
4.3.1.1	Descrizione generale delle crisi	19
4.3.1.2	Qualità del calcare e crisi	20
4.3.2	Giacimento di San Carlo	21
4.3.2.1	Evoluzione della qualità del calcare estratto dal giacimento di San Carlo	21
4.3.2.2	Azioni intraprese per mantenere un livello accettabile dei parametri di marcia.....	22
4.3.2.3	Studio di caratterizzazione del giacimento	23
4.3.3	Gestione delle qualità del calcare.....	24
4.3.4	Granulometria del calcare	24
4.4	Problematiche legate alle materie prime coke-antracite	28
4.4.1	Aumento della quantità di coke - antracite	28
4.4.2	Marcia parziale ad antracite	28
4.4.3	Prospettive per le materie prime coke - antracite.....	29
4.5	Problematiche legate alla tecnologia.....	30
4.5.1	Modernizzazione dei forni	30
4.5.2	13° forno	30
4.5.3	Aumento dell'altezza utile dei forni.....	31
4.5.4	Carico a strati alternati	32
4.5.5	Advanced Process Control e miglioramento della conduzione	33

4.5.6	Bilancio	33
5	Prospettive.....	34
5.1	IPPC – Best Available Technology	34
5.1.1	Quantità di solidi scaricati dal processo.....	34
5.1.2	Impatto ambientale dello scarico acquoso	35
5.1.3	Sbocchi per i solidi.....	35
5.1.4	Best Available Technology.....	36
5.1.5	Discussioni	37
5.2	Soluzione “Dighe” per Rosignano	38
5.2.1	Concetto	38
5.2.2	Fattibilità della separazione	38
5.2.3	Fattibilità della soluzione “dighe”.....	39
5.2.4	Prospettive tecnico-economica	39
5.2.5	Il fenomeno dell'erosione della costa	36
	Conclusioni	40

CONFIDENTIAL

1 INTRODUZIONE

Il 15 luglio 2010, l'Ass. Regionale all'Ambiente Annarita Brammerini ha convocato un tavolo allargato di discussione per esaminare gli aspetti legati al miglioramento dell'impatto ambientale della presenza Solvay a Rosignano, in particolare quelli descritti nell'AdP del 31.07.2003. Dalla riunione è emersa la necessità per le Autorità competenti (Regione, Provincia di Livorno, Comune di Rosignano M.mo e Arpat) di capire le ragioni tecniche su cui Solvay fonda la sua richiesta di revisione dei limiti previsti dall'AdP citato in merito ai quantitativi di solidi veicolati in mare, come previsto dall'art.13, comma 4 dell'accordo suddetto.

Scopo di questa relazione tecnica è di rispondere alla suddetta richiesta dell'Ass. Regionale per una successiva discussione con il Ministero dell'Ambiente, Direzione Qualità della Vita, nell'ambito del Comitato di Sorveglianza, costituitosi presso il medesimo Ministero a seguito della sottoscrizione dell'AdP 31.07.2003.

Dal 2003 in poi sono stati realizzati numerosi interventi tecnici per raggiungere l'obiettivo ambizioso fissato dall'Accordo di Programma corrispondente a 60 mila tonnellate anno di solidi scaricati in mare. Per l'anno 2008, il totale dei solidi scaricati al mare stimato da ARPA Toscana risulta essere di 129 000 t; nel 2009 risulta di 92000 ton e nel 2010 di 123.000tonn. Tali anni sono stati caratterizzati da una produzione fra il 60 e l'85 % della capacità installata (970 kt/anno)!

Nonostante la crisi economica generale che stiamo attraversando dalla fine del 2008, la società Solvay ha continuato nel 2009 e negli anni seguenti i suoi impegni per la riduzione delle quantità di solidi scaricati in mare.

2 BILANCIO DELLE AZIONI FINALIZZATE

2.1 Riduzione scarichi dei solidi dovuti all'eccesso di pH.

L'obiettivo della carbonatazione dei fanghi del liquido DS (distillatori) e dei fanghi della depurazione salamoia era di ridurre il pH dell'effluente liquido, facendo precipitare CaCO_3 e solubilizzando Mg(OH)_2 .

Una migliore gestione degli eccessi alcalini ha permesso di fermare nel 2003 la carbonatazione del liquido DS. Tale soluzione tecnica ha permesso una riduzione della quantità di solidi sospesi in mare di circa **20 – 30 kg/tS**.

Questa soluzione è stata consolidata con la messa a punto del sistema di introduzione di HCl per una regolazione fine del pH.

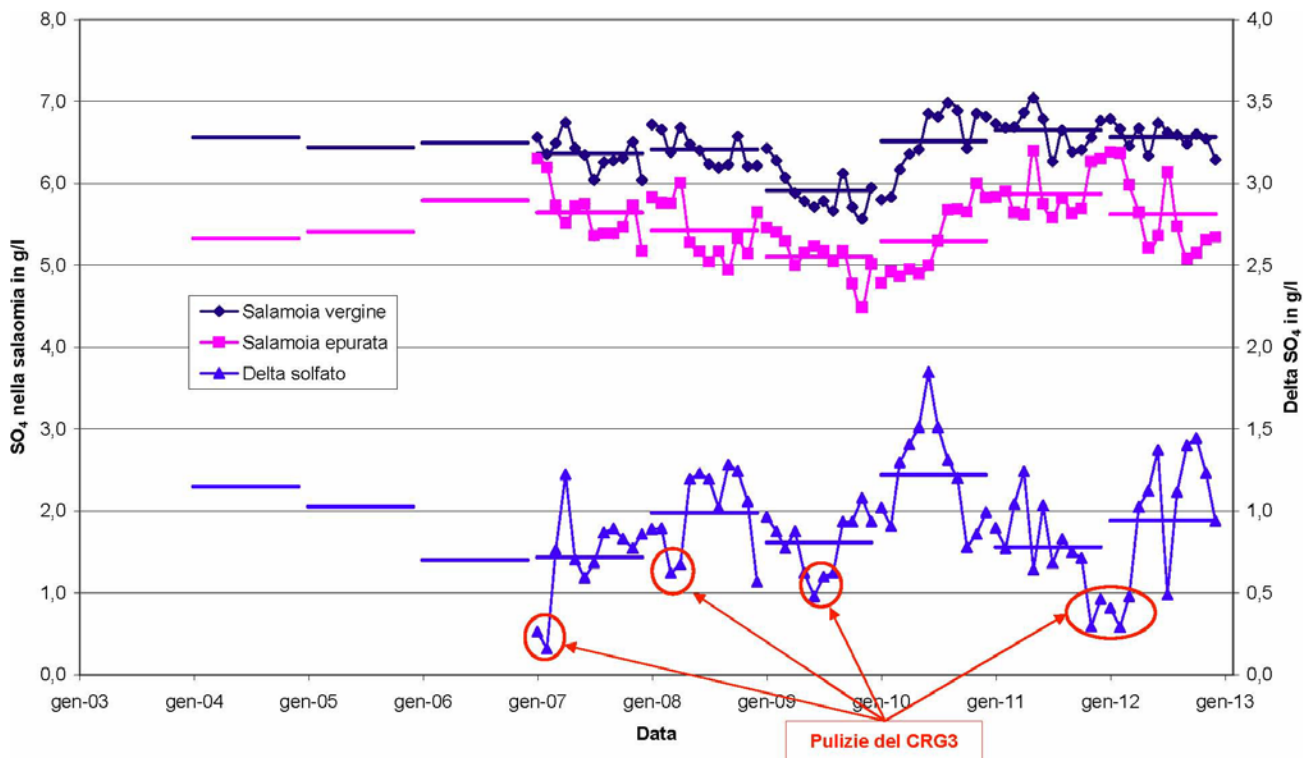
2.2 Marcia dei CRG della depurazione salamoia

A causa della particolare geologia del giacimento di sale di Ponteginori, giacimento utilizzato per alimentare lo stabilimento, la salamoia di Rosignano contiene un alto titolo in solfati SO_4^{2-} . Il processo mette in contatto questi solfati con del calcio Ca^{2+} nel settore distillazione, creando così la precipitazione di $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Questa precipitazione, oltre a causare dei problemi di incrostazione in alcuni apparecchi di sodiera, causa anche un aumento della quantità di solidi scaricati verso il mare, che vengono contabilizzati nel sistema attuale di misura, anche se questo gesso viene successivamente solubilizzato nel mare.

La prima tappa della depurazione salamoia consiste nel depurarla da una parte dei solfati. Questa tappa è realizzata in apparecchi chiamati CRG, mettendo in contatto la salamoia con del latte di calce (che contiene del Ca), per fare precipitare il CaSO_4 e produrre granelli, usati per esempio per la produzione di lettiere per animali. Per ragioni di equilibrio chimico, l'efficienza di depurazione rimane però limitata a circa 20% e dipende dello stato dei CRG, che devono essere puliti regolarmente per mantenere la loro produttività.

Con l'obiettivo di diminuire la quantità di solfati e dunque di ridurre la quantità di solidi scaricati verso il mare, dal 2003 abbiamo migliorato la conduzione dei CRG per ottimizzare la depurazione dei solfati della salamoia. Nel 2006 è stato montato un nuovo sistema di dosaggio continuo della sabbia (necessaria per la germinazione del solfato di calcio) per stabilizzare la marcia. Gli interventi di pulizia sono programmati ad ogni riduzione di marcia annuale della sodiera.

Il grafico qui sotto permette di visualizzare il livello di abbattimento dei solfati.



Evoluzione dei titoli della salamoia vergine epurata

Il beneficio per ciò che riguarda la quantità globale di solidi è di circa 15 – 20 kg/tS.

Processi per ulteriore riduzione del tenore di solfati non sono sostenibili economicamente giacchè fanno riferimento a tecnologie tipo nanofiltrazione o osmosi inversa e successivo trattamento dello slurry concentrato di solfati attraverso sistemi di evaporazione o cristallizzazione eccessivamente onerosi viste anche le portate di salamoia in gioco (400-600 m³/h).

In aggiunta a quanto detto sopra un'ulteriore riduzione di solfati nella salamoia inviata al processo sodiera deve essere valutata in base all'effetto ambientale finale degli stessi sul corpo recettore. I solfati presenti nell'effluente sodiera come solidi vengono infatti disciolti nel mare dove la loro concentrazione è inferiore al limite di solubilità della specie chimica considerata.

2.3 Abbassamento del contenuto CO₃ nei distillatori

I liquidi processo di sodiera contengono ioni carbonato CO₃²⁻. Nel settore distillazione, i carbonati contenuti nel liquido sono recuperati per stripping al vapore, insieme all'ammoniaca. L'efficienza del recupero di questi carbonati dipende dalla quantità di vapore iniettato nelle colonne di distillazione (DS), dal design, dal numero di apparecchi in servizio e dallo stato di pulizia delle colonne di distillazione a disposizione.

Il liquido uscente dalla colonna di stripping deve essere mescolato con il latte di calce, per il recupero dell'ammoniaca legata sotto forma di NH₄Cl. Lo ione calcio Ca²⁺ del latte di calce (Ca(OH)₂) si lega allo ione carbonato CO₃²⁻ residuo precipitando sotto forma di CaCO₃, che si ritrova nel liquido scaricato verso il mare.

Prima del 2003, la regolazione del distillatore era basata sulla necessità di abbassare il contenuto di CO₃ per salvaguardare gli apparecchi (cioè limitare le incrostazioni), per incrementare il recuperato della CO₂, e allo stesso tempo contenere i costi energetici limitando il consumo di vapore.

Per diminuire la quantità di solidi al mare, le consegne sul tenore residuo in CO₃ sono state abbassate per tutte le colonne di distillazione fissandone il valore medio in uscita dal RHSB **nel range 1-2 DN/20 ml (con valore di consegna pari a 1,5 DN/20 ml) e pari a 1,5 – 3 g CO₃/l.**, ed è stata costruita una nuova linea di distillazione (DS4), che consente un miglioramento del rendimento globale, riducendo il consumo di vapore e di calcare e allo stesso tempo assicura un tenore residuo in CO₃ basso.

Vale la pena ricordare che a Rosignano l'utilizzo specifico di vapore per tonnellata di soda prodotta è molto più alto rispetto al passato ed alle altre Sodiere proprio per favorire la riduzione dei solidi provenienti dal settore DS: questa situazione, come è facile capire, compromette seriamente la nostra competitività interna al gruppo Solvay per quanto riguarda i costi di produzione del carbonato di sodio e derivati.

Nonostante ciò il parametro CO₃ basso RHSB è stato comunque mantenuto nel range sopra citato.

Il numero di distillatori (DS) necessari per la marcia attuale è superiore ai bisogni. Tuttavia per mantenere una maggiore flessibilità e ai fini di limitare la quantità dei solidi in provenienza da questo settore sono stati accettati dei costi di manutenzione e conduzione aggiuntivi legati al mantenimento di 1 DS supplementare in marcia (170.000 €/anno).

Da notare che il malfunzionamento del settore forni a calce comporta un'instabilità nelle condizioni di processo del settore distillazione con conseguente difficoltà nel mantenere i valori di consegna più stabili possibili. Un miglioramento della stabilità del funzionamento dei forni a calce avrebbe pertanto un effetto benefico anche sull'ottimizzazione di tale parametro.

Il beneficio di questo abbassamento del contenuto in CO₃ è di circa 15 kg/tS in meno.

2.4 Eliminazione degli scarichi di acque sodiche dai processi BIR e SDD mediante riutilizzo nel processo.

Prima del 2003, una parte delle acque sodiche legate al processo BIR (Bicarbonato di Sodio Raffinato) non era ben utilizzata nel ciclo produttivo. Il contenuto residuo di ioni carbonato e bicarbonato di tali acque a contatto con la calce contenuta nel liquido uscita distillazione provocava la precipitazione di carbonato di calcio CaCO_3 nel flusso liquido convogliato verso il mare.

Lo stesso effetto si ha con le acque madri in provenienza dal settore BICARBONATO e della soda densa (SDD).

Una prima ottimizzazione degli usi e la razionalizzazione dei circuiti hanno consentito l'eliminazione degli spurghi di acque sodiche che hanno contribuito a una riduzione globale dei solidi scaricati verso il mare di circa 15 – 20 kg/tS.

Al fine di ottimizzare ulteriormente questo ingresso di solidi verso gli effluenti è in fase di realizzazione un secondo progetto che prevede il recupero anche dell'eccesso delle acque madri del bicarbonato verso il settore di densificazione della soda leggera, dove il bicarbonato contenuto in questo flusso sarà riconvertito in carbonato e recuperato come prodotto finito. Conseguentemente un'equivalente quantità di bicarbonato non andrebbe a confluire negli effluenti sodiera permettendo la riduzione di una quantità equivalente di CaCO_3 pari a circa 3 kg/tS. L'investimento legato a questo progetto è di circa 100.000 € e la sua realizzazione è prevista entro il primo semestre 2014.

3 MESSA A REGIME DELL'IMPIANTO "FENICE"

3.1 Obiettivo: distruzione dei fanghi della depurazione salamoia con attacco acido - Progetto "Fenice"

Il progetto denominato "Fenice" ha come obiettivo l'attacco acido dei fanghi derivanti dal processo di depurazione della salamoia utilizzata come materia prima nel processo di produzione della soda Solvay (carbonato di sodio), e al tempo stesso il recupero di una soluzione di cloruro di calcio idonea alla produzione di solido granulare.

L'impianto Fenice è stato dimensionato per trattare la totalità dei fanghi associati alla marcia della Sodiera alla massima potenzialità, cioè 50 kt/anno di fanghi. Con l'attuale assetto della Sodiera, la quantità di solidi da trattare è equivalente a circa 40 kt/anno di fanghi.

L'impianto Fenice è stato avviato nel 2008. La sua messa in esercizio è stata caratterizzata da numerose difficoltà, dovute sostanzialmente al mancato passaggio del processo attraverso la fase cosiddetta dell'impianto pilota, per cui si è reso necessario un costoso intervento di ridimensionamento di buona parte degli apparecchi e delle infrastrutture.

3.2 Descrizione del processo Fenice iniziale

Il processo di depurazione della salamoia, utilizzata come materia prima nel processo di produzione della soda, dà origine ad un fango i cui composti solidi principali sono il carbonato di calcio CaCO_3 e l'idrossido di magnesio Mg(OH)_2 .

La distruzione di tali solidi prevede l'utilizzo di una soluzione di acido cloridrico HCl per la solubilizzazione di calcio e magnesio come cloruri CaCl_2 e MgCl_2 .

Carbonatazione

Per massimizzare il recupero di calcio, i fanghi subiscono una carbonatazione con della CO_2 proveniente dal settore forni a calce, in presenza di una soluzione diluita di CaCl_2 (refluo proveniente dalla sodiera). Il solido contenuto nella sospensione uscente dalla fase di carbonatazione è costituito principalmente da CaCO_3 , mentre il magnesio passa dalla forma solida ad una forma solubile (MgCl_2).

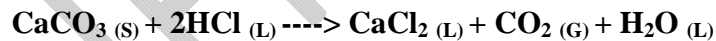


Filtrazione

Il processo di carbonatazione è seguito da una fase di filtrazione, dove il solido, previamente ispessito, è compattato mediante filtro pressa per la produzione di un cake asciutto da alimentare alla sezione di attacco acido.

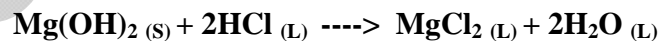
Attacco acido

Il cake sminuzzato mediante un frantumatore a coltelli è messo in sospensione in una soluzione di cloruro di calcio (riciclo) e trasferito alla sezione di attacco. L'attacco acido avviene all'interno di un dissolvitore dove è aggiunta una soluzione di acido cloridrico che reagisce con il CaCO_3 trasformandolo in CaCl_2 .



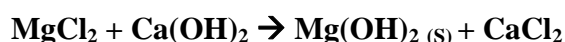
Durante questa reazione si sviluppa anidride carbonica CO_2 che viene recuperata nel ciclo produttivo della sodiera.

La fase di attacco acido interessa anche il magnesio solido non solubilizzato nella fase di carbonatazione, che è trasformato secondo la seguente reazione:



Alcalinizzazione e ricupero soluzione di CaCl_2

La soluzione acida uscente dalla sezione di attacco è sottoposta ad alcalinizzazione mediante l'utilizzo di latte di calce, per consentire la precipitazione del magnesio, non desiderato nella soluzione finale, sotto forma di idrossido insolubile.



La rimozione dell'idrossido di magnesio e degli inerti residui dalla soluzione alcalina ottenuta è effettuata mediante decantazione. La successiva filtrazione del fango prodotto permette di recuperare CaCl_2 liquido.

Il ciclo produttivo descritto è gestito in modalità continua (8760 ore/anno).

Si riporta di seguito lo schema (semplificato) del processo:

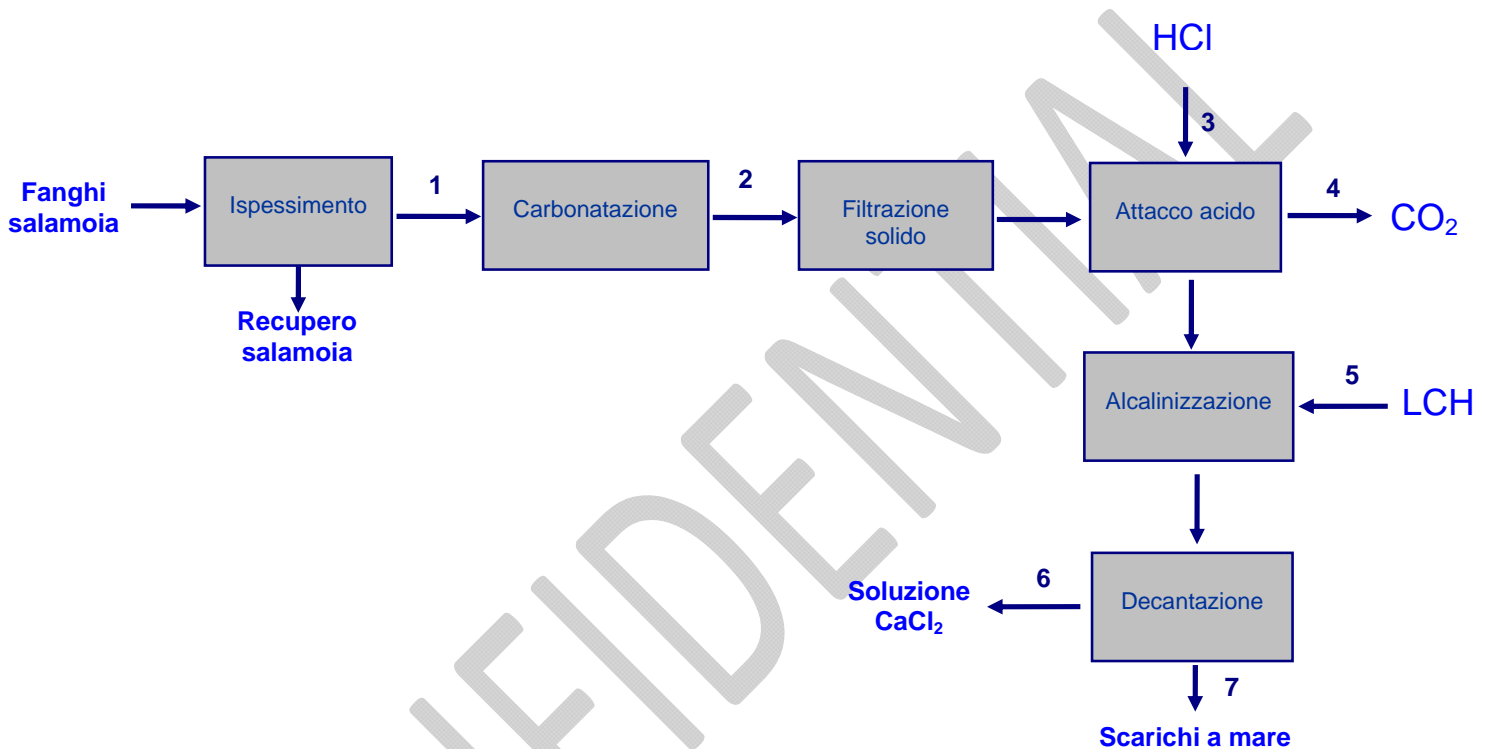


Figura 1- Schema a blocchi dell'impianto Fenice.

3.3 Miglioramento ed ampliamento impianto Fenice

Come evidenziato sopra, la fase di attacco acido dell'impianto Fenice iniziale era limitata.

Nell'intento di raggiungere la potenzialità nominale di trattamento fanghi, le attività mirate al miglioramento delle sezioni esistenti sono state affiancate dalla progettazione e realizzazione di una sezione di attacco acido aggiuntiva (nuovo DV3).

Questa sezione nuova è stata installata nei primi mesi del 2010 e messa a punto, ma i risultati non hanno portato ad un miglioramento quantitativamente significativo.

3.4 Nuovo impianto di soccorso

3.4.1 Problematica

Per rispettare i tempi imposti dall'Accordo di Programma nel raggiungimento dell'obiettivo di riduzione dei solidi scaricati in mare e al tempo stesso per garantire la sostenibilità dell'impianto di recupero di CaCl₂ (impianto PASTA), al processo di trattamento è stata data una configurazione che non prevede la possibilità di utilizzo non combinato.

La progettazione di una nuova sezione di attacco acido (DVS), definita di soccorso, permette di svincolarsi dalle problematiche di affidabilità rilevate sugli apparecchi adibiti al recupero del CaCl₂ e garantisce la continuità del servizio primario di distruzione dei fanghi.

3.4.2 Descrizione dell'unità di soccorso

La nuova sezione di attacco acido, definita di soccorso, è stata progettata e realizzata nell'intento di rispettare l'obiettivo esclusivo di distruzione dei fanghi derivanti dal processo di purificazione della salamoia.

La progettazione di un'unità di attacco acido indipendente dalle sezioni esistenti, permette di superare i limiti di affidabilità descritti e al tempo stesso di garantire la continuità del servizio primario di distruzione dei fanghi.

La distruzione dei solidi, principalmente carbonato di calcio CaCO₃ e idrossido di magnesio Mg(OH)₂, generati nel processo di depurazione della salamoia sono trasformati in composti solubili, sotto forma di cloruri di calcio e di magnesio mediante l'utilizzo di una soluzione di acido cloridrico.

Esistono due configurazioni dell'impianto:

1/ I fanghi della depurazione salamoia vengono carbonatati, per essere parzialmente trattati nell'impianto Fenice, per la produzione della soluzione di CaCl₂, e parzialmente trattati nell'impianto di soccorso. Questa fase di carbonatazione è già stata descritta sotto.

2/ I fanghi prodotti nella depurazione salamoia vengono inviati tal quale alla sezione di attacco acido, senza subire il processo di carbonatazione.

In entrambi i casi, l'attacco acido avviene all'interno di un dissolvitore mediante l'aggiunta di una soluzione di acido cloridrico. Nel caso dei fanghi carbonatati, la reazione principale è:



Nel caso dei fanghi tal quale, si aggiunge la reazione:



L'anidride carbonica sviluppata è recuperata nel processo produttivo sodiera.

La soluzione acida uscente dalla sezione di attacco non è recuperata nel processo produttivo ma inviata direttamente allo scarico in mare.

Si riportano di seguito lo schema della sezione di soccorso:

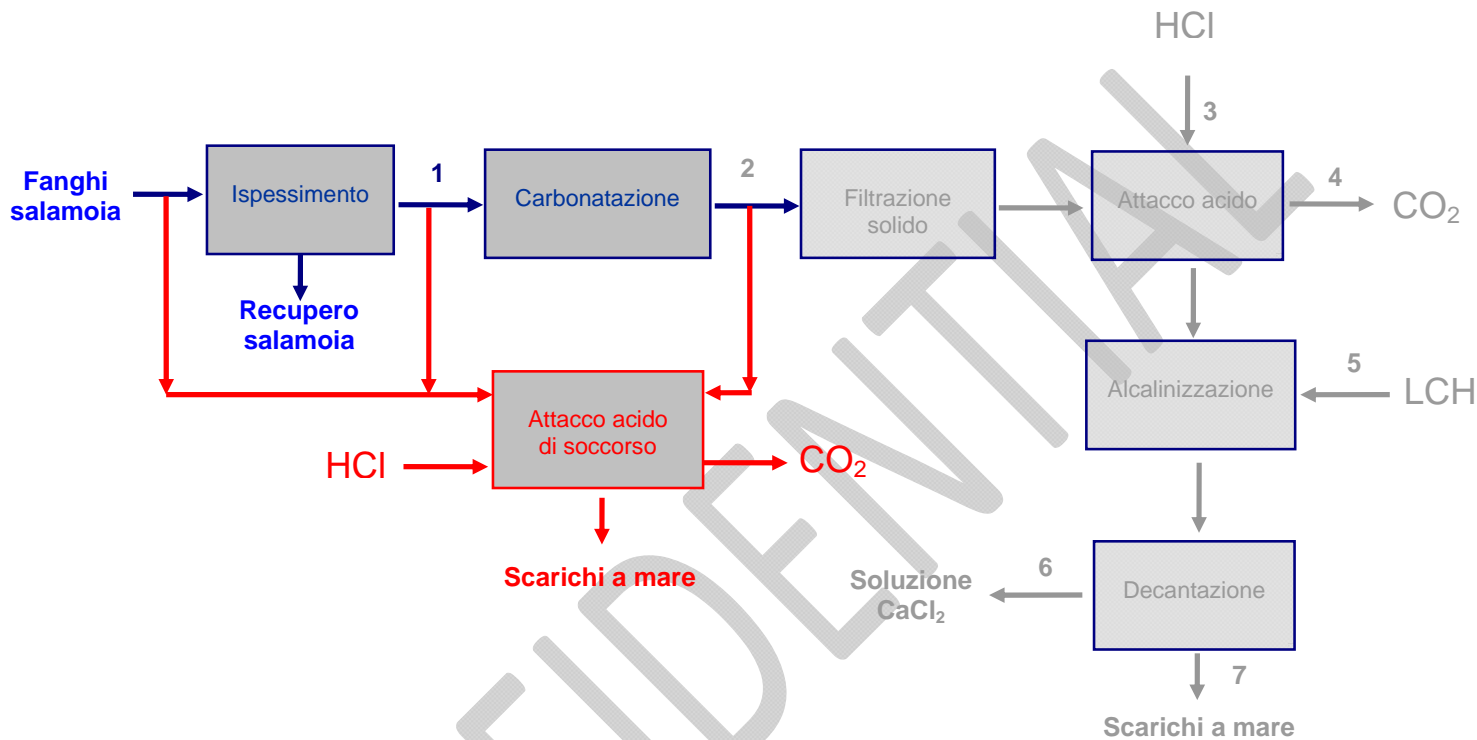


Figura 2- Schema a blocchi dell'unità di soccorso.

3.5 Prestazioni attuali dell'impianto di trattamento fanghi

3.5.1 Premessa

Questo processo di trattamento dei solidi della depurazione salamoia denominato FENICE che permette il recupero del cloruro di calcio è stato sviluppato totalmente nel nostro laboratorio Solvay del centro di ricerca di Dombasle (Francia). **Questo processo nuovo e unico al mondo**, è stato industrializzato immediatamente senza passare attraverso una fase pilota per potere rispettare i tempi imposti dall'Accordo di Programma. Di conseguenza, dopo delle prove in laboratorio su volumi di reazione di 1 litro circa sono stati progettati, costruiti e montati degli apparecchi industriali di volume da 25 000 a 50 000 volte più grandi senza passare attraverso uno *step* pilota, che sarebbe richiesto per ogni nuovo processo industriale. Questa tappa permette di simulare su dei volumi intermedi (circa 1000 volte più importanti rispetto al laboratorio) la totalità del processo e di mettere in evidenza dei problemi impossibili da vedere allo stadio di laboratorio. Le prove in laboratorio servono a mettere a punto la parte chimica del processo, mentre lo stadio pilota è utile allo studio idrodinamico e meccanico degli

apparecchi e alla verifica dell'affidabilità delle scelte tecniche realizzate. Questa fase di messa a punto pilota può durare diversi anni secondo la difficoltà del processo.

3.5.2 Prestazioni attuali

Attualmente, ottobre 2013, sia pure con l'ausilio dell'unità di soccorso ed in conseguenza di tutte le problematiche tecniche sopra evidenziate, l'impianto Fenice consente un risultato inferiore al 60% della sua capacità teorica.

Occorre ricordare che questo impianto è condizionato dal buon funzionamento di altri 3 impianti a monte (Unità di elettrolisi, Unità di sintesi HCl, Unità di separazione fanghi settore depurazione salamoia) che hanno un loro fattore di utilizzazione (stream factor). Ne risulta dunque che il fattore di efficienza di distruzione complessivo dei fanghi (60 %) sia il risultato del prodotto delle efficienze dei singoli impianti (~90 %). I margini di possibile miglioramento in questo settore sono valutati in qualche per cento e delle attività di miglioramento impiantistico sono previste entro il 2014.

Esse consistono nel:

- massimizzare la disponibilità di acido cloridrico modificando anche la rete di distribuzione interna;
- stabilizzazione del sistema di ispessimento dei fanghi della depurazione salamoia;
- aumento della continuità di marcia del settore carbonatazione dei fanghi della salamoia tramite opportune modifiche impiantistiche (piping e lay-out).

Investimento previsto = 150.000 €

Occorre precisare che già con le attuali performance dell'impianto di neutralizzazione dei fanghi di depurazione della salamoia i valori di solidi in provenienza da questo settore (25-40 kg/tsoda) sono in linea con le BREF relative (10-70 kg/tsoda).

4 MARCIA DEI FORNI A CALCE E QUALITÀ DEL CALCARE DI SAN CARLO

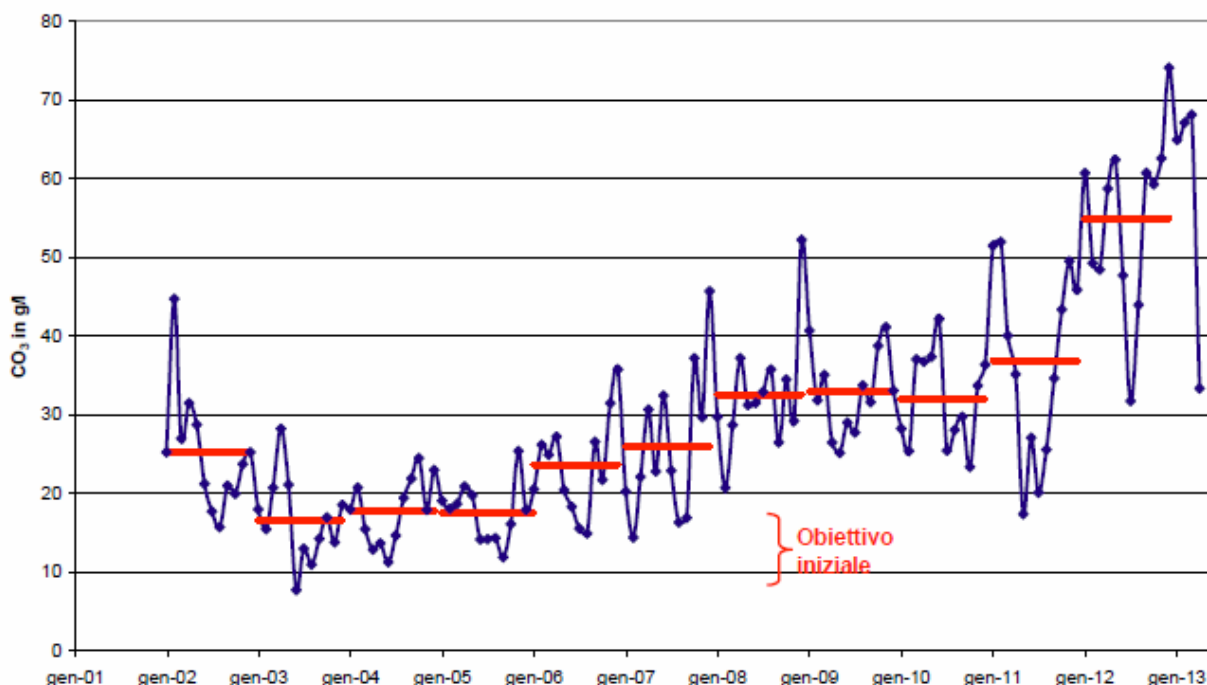
4.1 Obiettivo: abbassamento del titolo in CO_3 nel latte di calce

Il latte di calce prodotto in sodiera contiene sempre una parte di CaCO_3 residuale che proviene dalla cottura incompleta delle pietre di calcare nei forni a calce. Questo CaCO_3 , che si comporta come un composto inerte nel processo di sodiera, si ritrova nel liquido scaricato verso il mare.

Al fine di ridurre la quantità di solidi al mare, è dunque necessario ridurre il contenuto di CO_3 nel latte di calce. Più azioni sono state intraprese per abbassare questo contenuto, sia in cava a San Carlo che in Sodiera al livello della marcia dei forni a calce. I seguenti paragrafi dettagliano queste azioni.

Ad oggi però, il contenuto in CO_3 del latte di calce, contrariamente alle aspettative, è aumentato notevolmente. Nel grafico seguente l'andamento di tale tenore e nei paragrafi successivi le spiegazioni di tale evoluzione.

Evolutione del CO_3 nel latte di calce



Di conseguenza, **anziché ridurre la quantità di solidi verso il mare, questa quantità è aumentata con un impatto complessivo stimabile > 40 kg/tS. Di seguito ne riportiamo le cause.**

4.2 Premessa: principio di funzionamento di un forno a calce

4.2.1 Introduzione

Il calcare che serve come materia prima per la produzione della calce è composto in gran parte da carbonato di calcio CaCO_3 . La funzione dei forni a calce di sodiera è la decomposizione termica del carbonato di calcio in ossido di calcio e gas carbonico, secondo la reazione:



Questa reazione produce due composti essenziali per il processo di sodiera:

- Il CaO che serve nel settore distillazione per il recupero dell'ammoniaca. Il CaO è idratato con acqua per formare il latte di calce Ca(OH)_2 , il quale è successivamente inviato al settore distillazione.
- La CO_2 che serve alla carbonatazione nelle colonne di sodiera, e che si ritrova nel prodotto finale, il carbonato di sodio Na_2CO_3 .

E' importante notare che tutto il carbonato di calcio non è decomposto nel processo e che la calce prodotta contiene sempre un percentuale di CaCO_3 , da cui hanno origine i così detti "malcotti". Questi "malcotti" sono vagliati dopo l'idratazione della calce e successivamente ricaricati nei forni. La parte fine di tali "malcotti" (di granulometria sabbiosa) che attraversa il vaglio si ritrova però nel latte di calce, e questo CaCO_3 , che non ha azione chimica nel processo, si comporta come un composto inerte e si ritrova come solido scaricato verso il mare.

D'altra parte, gli altri composti chimici del calcare naturale, come il carbonato di magnesio MgCO_3 , gli ossidi di ferro Fe_2O_3 e di alluminio Al_2O_3 , o il solfato di calcio CaSO_4 , sono inerti dal punto di vista del processo di sodiera, e attraversano il processo per essere infine scaricati al mare, sotto forma di particelle solide mescolate al liquido di processo.

Per la maggiore parte delle industrie produttrici di calce, il gas carbonico è scaricato all'atmosfera, e solo la qualità della calce è presa in considerazione. In sodiera però, la qualità del gas (titolo in CO_2) è molto importante per garantire un buon rendimento del processo di carbonatazione e precipitazione del bicarbonato, mentre la qualità della calce ha un'importanza relativa. A Rosignano, la problematica della quantità di solidi scaricati a mare impone di gestire il processo con un doppio obiettivo, quello di ridurre la proporzione di "malcotti" nella calce, cioè la quantità residuale di CaCO_3 non decomposto, e anche quello di avere un gas con caratteristiche idonee per essere utilizzato in sodiera.

4.2.2 Principi di funzionamento dei forni a calce di sodiera

La decomposizione termica del CaCO_3 avviene a temperature oltre i 900°C : per questa ragione una delle principali materie prime del processo produttivo è il coke o l'antracite, che è mescolato con la pietra ed è bruciato con dell'aria in circolazione attraverso il letto solido.

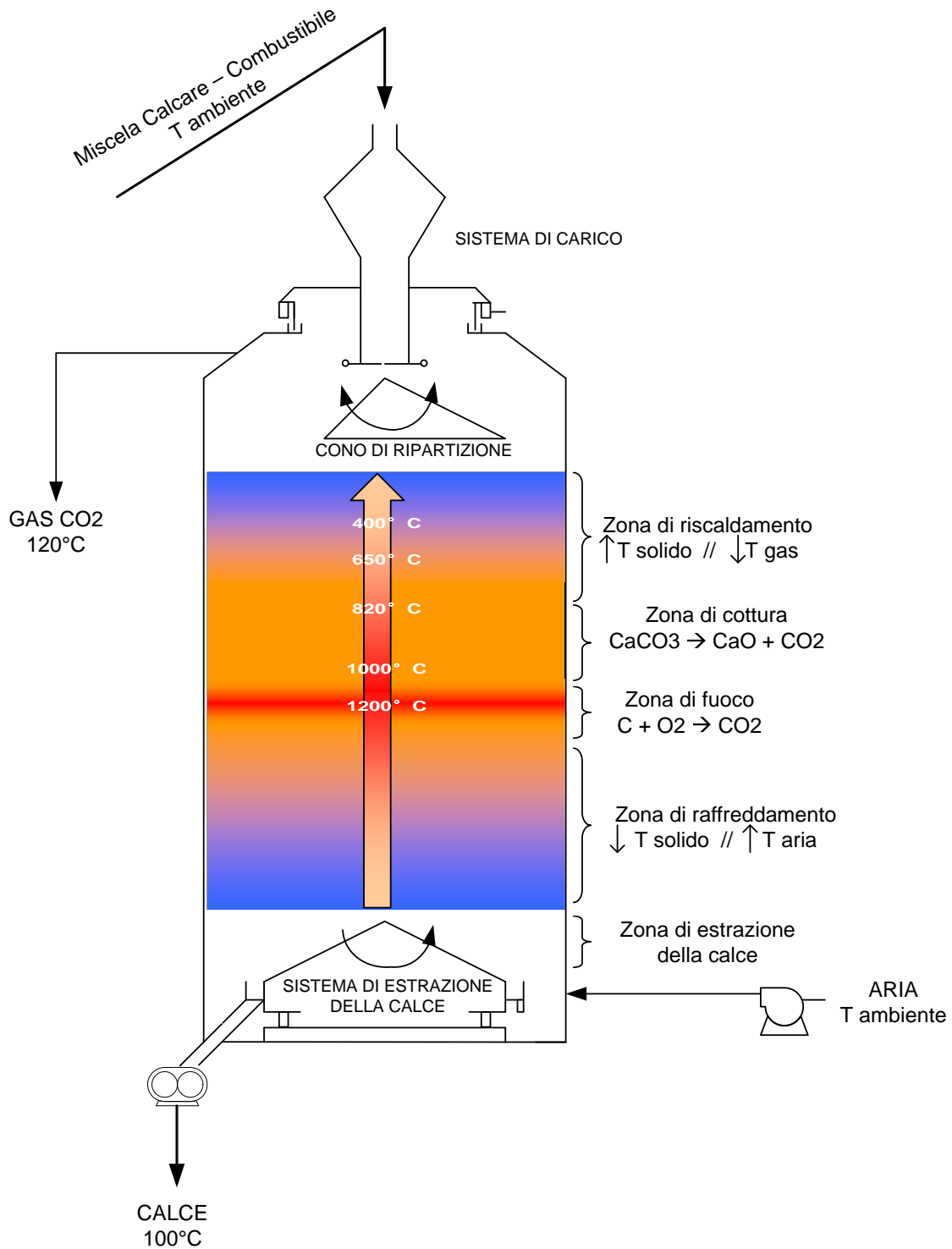
La calcinazione del calcare produce CO_2 ; la reazione del coke, o dell'antracite, produce CO_2 , ma anche CO.

La qualità del gas ottenuto, che risulta dalla miscela di questi due gas nel forno, dipende dal contenuto in carbonio del coke o dell'antracite, dalla quantità di aria soffiata attraverso il forno, dal rendimento termico del forno e dalla quantità di CO formato dalle reazioni incomplete di ossidazione.

La tecnologia più adatta per questo processo è quella dei forni verticali a controcorrente. In questo tipo di forni, una miscela di calcare e di coke-antracite è caricato dall'alto, l'aria viene soffiata dal basso. I gas sono recuperati in alto, dopo essere stati raffreddati dal calcare appena caricato, mentre la calce è estratta dal basso, dopo avere riscaldato l'aria. La parte centrale del forno costituisce la zona di fuoco, dove le temperature sono le più alte. Il forno rimane sempre pieno di pietre e di calce. Il tempo di soggiorno della pietra dentro il forno è di circa due giorni.

Lo schema di seguito rappresenta questo principio di marcia.

SCHEMA DI PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO DI UN FORNO A CALCE VERTICALE A CONTROCORRENTE



4.2.3 Parametri che influenzano la marcia dei forni.

Il buon funzionamento dei forni dipende da alcuni parametri delle materie prime, solo in parte controllabili. Questi parametri sono i seguenti:

- La composizione chimica del calcare, che dipende unicamente dalla qualità del giacimento, nel nostro caso la cava di San Carlo. Le impurezze naturali degradano la marcia: per esempio il carbonato di magnesio $MgCO_3$ peggiora il rendimento termico, essendo decomposto in MgO , senza però essere utile nel settore distillazione; l'ossido di silicio SiO_2 può creare con il CaO composti che non sono reattivi per la distillazione, aumentando quindi il bisogno di calce per il processo.
- La granulometria del calcare: per la calcinazione, un calcare molto fine sarebbe l'ideale, essendo rapido a reagire a temperatura più bassa. Però la necessità di fare passare l'aria attraverso il letto di pietra limita la possibilità di usare granulometrie troppo fini, che creerebbero una perdita di carico insostenibile. Un fattore importante per una cottura omogenea è quella di avere una ripartizione granulometrica molta stretta, cioè la differenza di taglia fra le pietre le più grandi e le più piccole deve essere la più piccola possibile, affinché siano tutte cotte nella stesa maniera.
- La granulometria delle materie prime coke-antracite: anche questa deve essere la più stretta possibile e la presenza di particelle fini deve teoricamente essere assolutamente limitata, perché queste particelle percolano attraverso le pietre di calcare verso la base del forno, creando una zona di fuoco allargata che perturba la marcia.
- Gli indici Micum delle materie prime coke-antracite per caratterizzare la sua tendenza a essere frantumato dalle movimentazioni logistiche e/o schiacciato dal peso delle pietre nel forno. Per impedire la presenza di fini nei forni, la durezza del materiale deve essere la più alta possibile.
- Il potere riduttore del coke e dell'antracite, cioè la sua tendenza a favorire la creazione di CO a alta temperatura.
- La loro composizione chimica: umidità, materie volatili, ceneri, zolfo, potere calorifico, ecc.

I fenomeni che avvengono nel forno non sono ancora ben conosciuti da un punto di vista scientifico. Di conseguenza, la conduzione rimane per una buona parte un'arte basata sull'esperienza e l'osservazione quotidiana del comportamento del forno. Tutti i forni, pur essendo costruiti in modo simile, non reagiscono sempre nella stessa maniera a un cambio di parametri.

Per la conduzione, i mezzi di regolazione sono:

- L'indice, cioè la proporzione di coke o antracite rispetto alla quantità di calcare.
- La portata d'aria soffiata alla base del forno. L'aria è il fattore limitante per la reazione del coke o dell'antracite: la posizione della zona di fuoco nel forno dipende dunque direttamente della portata di ossigeno.
- La marcia del forno, cioè la sua produzione giornaliera. Questa è fissata dalla velocità del sistema di estrazione della calce in basso, la quale dipende direttamente dal bisogno della sodiera.

Per seguire il funzionamento, abbiamo a disposizione:

- Le temperature del gas in alto e della calce al basso del forno.

- La composizione del gas.
- La pressione alla base del forno.
- La quantità di “malcotti” (conosciuta solo per l’insieme dei forni).

4.2.4 Indizi di “disfunzionamento” dei forni

Il principale indizio di “disfunzionamento” è la larghezza della zona di fuoco, ben visibile quando le temperature in alto e in basso sono tutte e due alte. Questo indizio traduce la mancanza di coke-antracite, un carico troppo alto (cioè una marcia forzata), un problema più generale di qualità delle materie prime coke-antracite (granulometria per esempio) e/o di calcare (qualità non ottimale).

La composizione del gas permette di analizzare la qualità e l’omogeneità della calcinazione: proporzione di CO₂, di CO e di O₂ rimanente.

La pressione alta nel fondo del forno traduce direttamente un problema di granulometria o la tendenza della pietra di calce alla decrepitazione, dunque dà indicazione sulla qualità della materia prima calcarea.

4.3 Problematiche legate al calcare

4.3.1 “Crisi” dei forni a calce

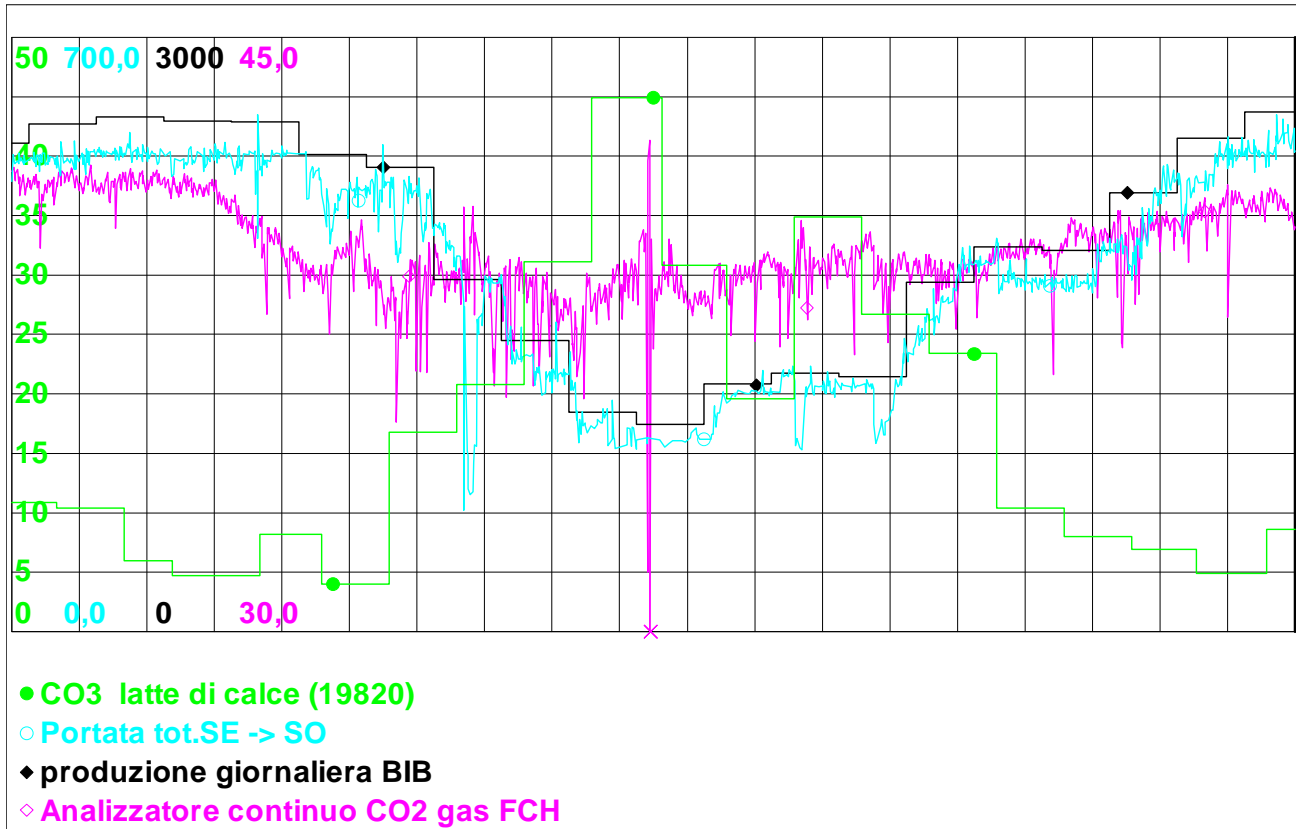
4.3.1.1 Descrizione generale delle crisi

Partendo dal principio di funzionamento spiegato qui sopra, è necessario condurre i forni con il massimo di stabilità, come avviene per tanti processi chimici. Purtroppo ci sono numerosi parametri, che possono alterare la buona marcia e il rendimento degli apparecchi. Per esempio, le precipitazioni meteorologiche hanno un effetto negativo sulla marcia dei forni, provocato dall’acqua sul pietrisco e dalla formazione di agglomerati che ostruiscono il passaggio dell’aria.

Tra le controindicazioni più importanti per il buon funzionamento dei forni a calce, possiamo citare un fenomeno ricorrente così detto “crisi dei forni”. Questo fenomeno è conosciuto a Rosignano da tempo, ma la situazione è peggiorata in questi ultimi anni, nonostante i nostri sforzi.

Una “crisi” è caratterizzata da un aumento delle perdite di carico nel forno, da una degradazione della qualità del gas prodotto, dall’obbligo di ridurre la marcia del forno per mantenere delle temperature di calce sotto il loro limite massimo e ha come risultato una cattiva cottura della pietra e un aumento del contenuto di “malcotti” nella calce. Poi questi “malcotti” aumentano la quantità di CO₃ nel latte di calce, che alla fine, essendo usato nel settore Distillazione per il recupero dell’ammoniaca, aumenta la quantità di solidi contenuti nel liquido DS, che costituisce la maggiore parte dei solidi sospesi scaricati in mare.

Il grafico qui sotto permette di visualizzare un esempio di questo fenomeno, accaduto nel mese di aprile 2008: la marcia della sodiera è rappresentata dalle curve blu (consumo di salamoia) e nera (produzione totale di bicarbonato nel settore Colonne); il contenuto di CO₃ del latte di calce è rappresentato dalla curva verde, la qualità del gas CO₂ prodotto dalla curva rosa.



4.3.1.2 Qualità del calcare e crisi

La causa principale di questo fenomeno di “crisi” può essere attribuita alla cattiva qualità media del giacimento calcareo della cava di San Carlo. Oltre la composizione chimica, le principali caratteristiche del calcare usato nei forni a calce sono la granulometria e la sua tendenza, o meno, alla decrepitazione durante la cottura. Questa tendenza è strettamente legata alla struttura cristallina del calcare e trova origine nelle condizioni geologiche di formazione del giacimento.

Per caratterizzare la tendenza alla decrepitazione di un calcare, o “farinosità”, la cava di San Carlo usa un test di cottura (test di Smidth), il cui risultato permette di qualificare, classificando per setacciatura il prodotto calcinato, il materiale corrispondente in:

- Un calcare di buona qualità (definito col colore azzurro),
- Un calcare di qualità intermedia (colore giallo),
- Un calcare di cattiva qualità (colore rosso).

Lo stabilimento di Rosignano è approvvigionato con una miscela di queste qualità di calcare, per permettere una coltivazione sostenibile del giacimento. L'esperienza della sodiera dimostra che la proporzione di calcare così detto "rosso" non deve superare il 10-15%, e la proporzione totale di calcare farinoso (cioè il totale "giallo" più "rosso") non deve superare il 40-50% per poter mantenere un buon funzionamento dei forni.

Chiaramente, la situazione ideale sarebbe quella di poter alimentare i forni a calce soltanto con del calcare "azzurro". Questo però non risulta possibile (vedere paragrafi successivi).

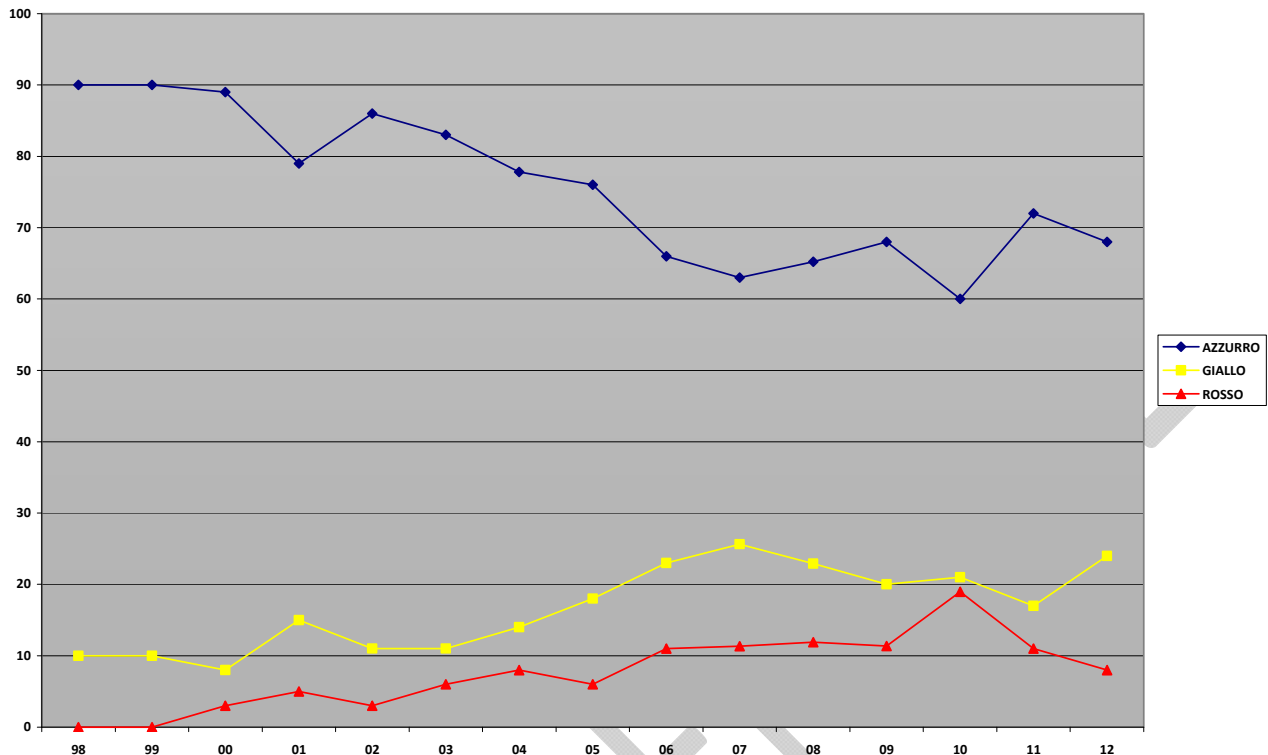
4.3.2 Giacimento di San Carlo

4.3.2.1 *Evoluzione della qualità del calcare estratto dal giacimento di San Carlo*

Le condizioni di formazione del giacimento di roccia calcarea della cava di San Carlo hanno comportato un episodio di metamorfismo, il quale ha portato ad una modifica della struttura cristallina del carbonato di calcio, componente al 98% della roccia calcarea coltivata. Questa modifica, che si traduce in una struttura cristallina di resistenza meccanica più debole, non si manifesta in modo omogeneo nel giacimento. Di conseguenza, non c'è una costanza della qualità della pietra. L'evoluzione della qualità media del calcare abbattuto dal 1998 è chiaramente visibile sul grafico riportato qui di seguito.

Le proporzioni di calcare farinoso, cioè classificato "giallo" o "rosso", sono chiaramente in aumento. Per ragioni di politica industriale di autorizzazione allo sfruttamento della cava e di fattibilità tecnica, non è possibile la coltivazione selettiva del giacimento, estraendo solo la parte del calcare classificato "azzurro"; il calcare farinoso deve per forza essere consumato dallo stabilimento (anche se una piccolissima parte viene venduta). **Di conseguenza, il peggioramento della qualità media del calcare ha un impatto diretto sulla marcia dei forni a calce, che corrisponde come già detto sopra ad un aumento della quantità di solidi scaricati verso il mare.**

A partire dal 2010, la caratteristiche fisiche del calcare utilizzato in provenienza dalla cava di S. Carlo hanno mostrato una marcata e costante evoluzione verso una componente macrocristallina con influenza negativa sul funzionamento del settore forni a calce che ha portato alla parziale neutralizzazione delle modifiche migliorative realizzate nel processo stabilizzando il valore dei solidi presenti nel liquido uscita settore distillazione (DS) nella parte alta del range 90-240 kg/tSoda previsto dalle BAT.



4.3.2.2 Azioni intraprese per mantenere un livello accettabile dei parametri di marcia.

Lo stabilimento di Rosignano è dunque stato costretto ad utilizzare questi ultimi anni quantità sempre più importanti di calcare di qualità scadente. Solo per piccoli periodi si è potuto utilizzare prevalentemente del calcare azzurro di buona qualità, con effetti significativi sull'andamento dei forni a calce. Tuttavia questa gestione non è sostenibile dal piano di utilizzo della cava di San Carlo.

Dalla fine del 2008 sono state introdotte in cava nuove regole per la gestione delle miscele di calcare, nell'obiettivo di migliorarne l'omogeneità. Si è trattato di gestire le movimentazioni dei mezzi e l'alimentazione della preparazione meccanica in funzione delle qualità del calcare, e non più solamente secondo le esigenze di sfruttamento del giacimento. Ciò comporta un aggravio dei costi di carico-trasporto in cava, ma evita di concentrare nel tempo il calcare farinoso, assicurando la sua diluizione nel calcare idoneo.

Nel 2009 è stato introdotto un ulteriore fattore di discriminazione del calcare "farinoso", facendo una differenziazione fra due qualità di calcare rosso: il calcare "rosso soft" e il calcare "rosso franco" (colori sempre legati al test di Smidth). Al di là dell'ulteriore complicazione della gestione della cava, questo permette di affinare la qualità delle miscele mandate verso lo stabilimento, in parallelo ad un consumo più sostenibile della materia prima.

Dal 2009, i livelli di produzione della sodiera sono relativamente bassi, per causa della crisi economica internazionale e del mercato italiano di carbonato di sodio. Ciò ci ha permesso di consumare le miscele corrispondenti all'abbattuto in cava. Rimane però l'incertezza dell'andamento dei forni con le miscele attuali a marcia più alta.

4.3.2.3 Studio di caratterizzazione del giacimento

La caratterizzazione del calcare, essendo praticata su campioni di qualche centinaio di grammi, non può rappresentare il calcare abbattuto se non con una grossolana approssimazione. D'altra parte, i diversi episodi geologici hanno portato a dover comporre con una ripartizione molto aleatoria e variabile delle diverse qualità di calcare nel giacimento. Nelle zone di utilizzo della cava, e soprattutto nella totalità delle concessioni, non esistono aree contenenti solo calcare di buona qualità.

Negli anni 90, dopo una serie di crisi paralizzanti, è stata realizzata una mappa di qualità del giacimento, usando come riferimento il test di Smidth. Questo test consiste nel prelevare un campione di calcare, cuocerlo in laboratorio simulando le condizioni di cottura in un forno a calce ed osservare il suo comportamento a fine cottura (farinosità del prodotto e residuo inerte). Questa mappa ci ha aiutato per anni ad individuare più precisamente e con anticipo i luoghi di abbattimento per assicurare una miscela di calcare idonea per la marcia dei forni a calce.

Però, dopo diversi anni di utilizzo con buoni risultati, questa tecnica si è dimostrata essere sempre meno affidabile. Con l'avanzamento dei fronti di cava e lo sfruttamento più in profondità del giacimento, essa ha mostrato notevole discrepanza tra le previsioni ottenute dal modello elaborato negli anni 90 e la realtà, al punto da farci ritenere che attualmente il modello usato non sia sufficientemente attendibile.

Nel 2007 e 2008 è stata fatta una prova per sostituire il test di Smidth da quello di Rihn, test sviluppato dall'Università di Bologna. Questo test, semplice e rapido, sollecitando i campioni in modo dinamico, permette di analizzare un maggior numero di campioni, ma presenta una grande dispersione dei risultati. Questo fu all'origine nel 2008 di problemi di sfruttamento della cava e di valutazione poco affidabile delle qualità del calcare abbattuto, con impatto sulle miscele mandate verso lo stabilimento. Alla fine è stata presa la decisione di tornare al test di Smidth, che sembra caratterizzare la qualità della pietra in un modo più macroscopico, e in tale senso, più completa e affidabile.

Su base di queste considerazioni è stato deciso di intraprendere un nuovo studio di caratterizzazione geologica della cava, studio impegnativo sia dal punto di vista finanziario che del tempo necessario alla sua realizzazione. I risultati ci dovranno permettere di individuare meglio la distribuzione delle diverse tipologie di calcare e di operare meglio la selezione delle qualità più idonee per il funzionamento dei forni a calce.

Dopo aver preso diversi contatti con alcune università, per utilizzare le migliori conoscenze scientifiche disponibili, è iniziato a Gennaio 2010 uno studio dell'**Università di Pisa – Dipartimento di scienze della Terra**. **I risultati di questo studio si sono avuti all'inizio 2011. La presentazione più approfondita dello studio realizzato dal gruppo scientifico del professore Marroni è allegato al presente documento (allegato 1).**

Tale studio ci consente già di evidenziare che:

- *Le differenze fra qualità non sono da imputare al chimismo del materiale.*
- *La qualità del materiale sembra invece legata alla microstruttura, in particolare alla granulometria intesa come struttura cristallina*
- *Il rilevamento geologico ha poi messo in evidenza una notevole varietà di marmi.*
- *Le analisi microstrutturali hanno evidenziato che all'interno dei marmi la distribuzione delle tessiture a grana grossa e a grana sottile, che spiega il comportamento farinoso della roccia, è complicata ed apparentemente irregolare.*

Tutto ciò conferma la nostra conoscenza del giacimento. **Ci indica che la situazione attuale di peggioramento delle qualità abbattute non risulta essere eccezionale, ma deve essere considerata come la norma per gli anni a venire, con l'approfondimento della cava.** Ciò determina un contributo purtroppo determinante al mancato raggiungimento delle 60 kt/anno di solidi sospesi.

La mappatura del giacimento fatta dall'Università di Pisa può quindi migliorare la sua conoscenza, ma non potrà in nessun modo cancellare le problematiche già evidenziate nei paragrafi precedenti relativamente alla marcia dei forni e alla quantità di solidi al mare. Nella zona di utilizzo della cava e soprattutto nella totalità della concezione, non esistono aree contenenti solo calcare di buona qualità, che è generalmente mescolato con il calcare scadente.

4.3.3 Gestione delle qualità del calcare

La materia prima “calcare” è gestita in cava e nello stabilimento come una “commodities”, cioè come un materiale di grande volume e di costo relativamente basso (tutto questo relativamente ai prodotti detti “specialità” che presentano invece costi più alti e quantità più basse, generalmente prodotti industriali piuttosto che materie prime). Di conseguenza, le gestioni in cava e nello stabilimento, pur essendo adatte alla gestione quantitativa, non lo sono in merito alle diverse qualità di pietra.

Quando una crisi appare, un modo per tornare verso un funzionamento soddisfacente dei forni è di aumentare la proporzione di calcare “azzurro” nella miscela di calcare. Occorre in questi casi particolari reagire il più velocemente possibile ai primi sintomi di una crisi dovuta alla qualità del calcare, avendo la possibilità di spedire direttamente dalla cava un calcare idoneo e di avere evidenziato nello stock di calcare giacente in stabilimento diverse qualità di miscela.

Purtroppo ciò non è possibile per i motivi di gestione di cui sopra: le difficoltà gestionali fra cava, catena di trasporto e di stock/uso nello stabilimento non permettono di reagire per il meglio in caso di crisi. Comunque, gli effetti attesi per la problematica dei solidi a mare rimarrebbero momentanei: il calcare estratto dalla cava deve in ogni caso essere consumato dallo stabilimento prima o poi.

4.3.4 Granulometria del calcare

La granulometria del calcare caricato nei forni è un parametro importantissimo per un buon funzionamento del processo.

Dal 2003 al 2006 sono stati realizzati diversi investimenti impegnativi allo scopo di stabilizzare e di migliorare la granulometria:

- Modifiche al livello della preparazione meccanica in cava per diminuire l'ampiezza della ripartizione granulometrica del calcare. Il risultato in termine di granulometria è stato raggiunto.
- Modifiche della logistica di approvvigionamento del calcare dalla cava verso lo stabilimento (nuovo silo in cava e nuovo percorso ferroviario al posto dell'utilizzo parziale della teleferica), per diminuire l'impatto negativo sulla granulometria del calcare.

Dal momento in cui abbiamo realizzato la granulometria volutamente più omogenea, c'è stato immediatamente una crisi notevole dei forni che non fu legata alla qualità ma alla granulometria: ci ha costretto ad agire sui parametri di marcia degli apparecchi della cava utilizzati nella fase di preparazione meccanica, modificando i parametri dei frantumatori e i vagli. In particolare, possiamo citare l'aumento progressivo della sfasatura dei due assi del frantumatore secondario ed alcune modifiche sulle aperture del vaglio secondario in modo da ridurre il tasso di frantumazione e di aumentare la parte dei fini spurgati in cava.

L'obiettivo finale ricercato è di mantenere costantemente una granulometria del calcare idonea per il processo, anche se la pietra subisce ulteriori degradazioni dovute alla manipolazione e al trasporto dalla cava fino ai forni a calce. Va detto però che queste modifiche non sono state semplici da implementare perché è stato necessario realizzare diversi arresti dell'impianto con dei costi aggiuntivi. D'altra parte, anche se i processi di frantumazione e di vagliatura sono controllati e prevedibili, il risultato di ogni singolo cambiamento va convalidato da una fase di misura e di test per assicurarsi della sua efficienza.

Nel Gennaio 2009 sono state fatte le ultime modifiche in questo processo di miglioramento continuo della granulometria del calcare per i forni. E' stato studiato insieme alla casa costruttrice la modifica del design degli alberi del frantumatore secondario, sempre con l'obiettivo di ridurre il tasso di frantumazione e, ulteriormente, la produzione di fini.

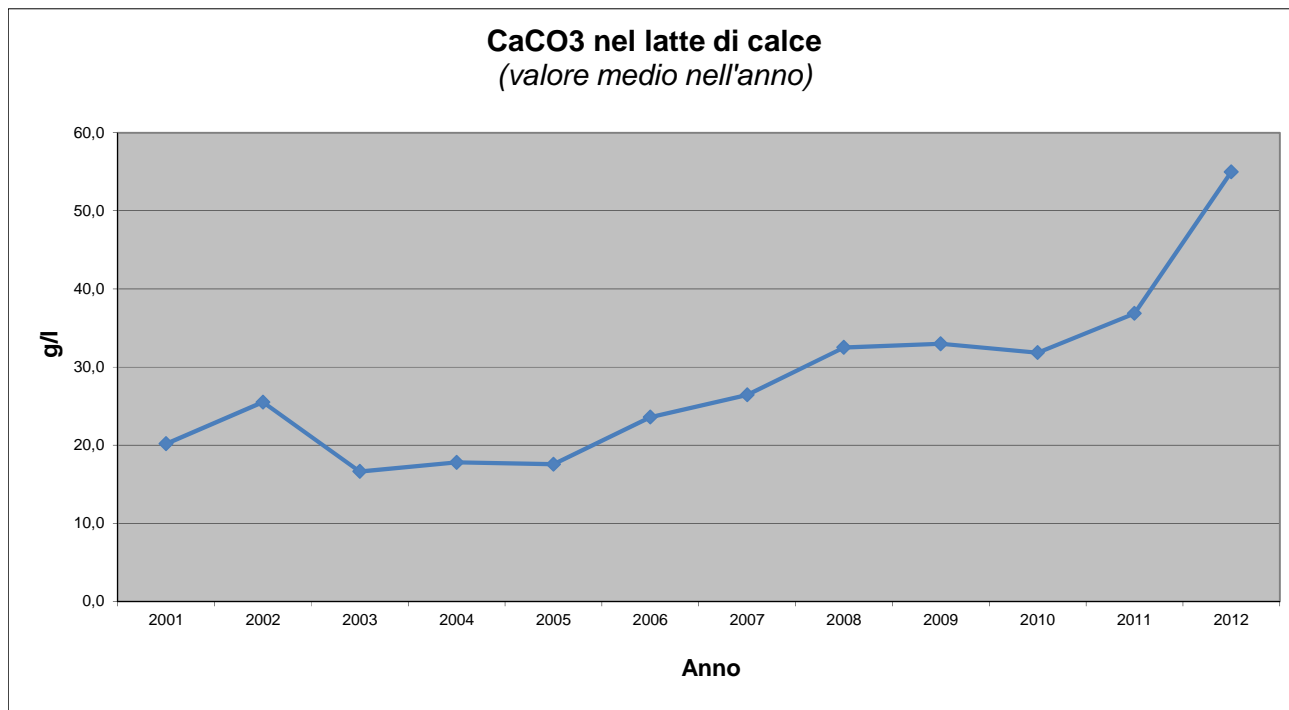
A oggi la granulometria viene controllata attentamente all'uscita di cava, come parametro di fornitura della materia prima. Il calcare è vagliato di nuovo prima di essere caricato nei forni a calce, per spurgare la percentuale di fine creato dalla logistica di approvvigionamento. Vista l'importanza della granulometrica del calcare sul buon funzionamento del processo, nel Marzo 2009 è stata realizzata una campagna di analisi (campionamento e misura a mano) della granulometria al punto di carico, con gli obiettivi di assicurarsi che la misura in cava corrisponda bene alla granulometria del calcare caricato e di provare a individuare l'impatto della granulometria sul funzionamento dei forni.

Dopo alcuni risultati incoraggianti, la campagna di misura fu interrotta installare passando ad un sistema di misura di immagine in continuo, misura già attiva in cava.

Rimane comunque il fatto che la sodiera dovrà consumare il calcare proveniente dalla cava, cioè consumare un calcare di granulometria variabile e larga. Il fatto di evidenziare l'impatto della variabilità della granulometria sull'andamento dei forni non presuppone una soluzione soddisfacente per ciò che riguarda i solidi scaricati in mare.

4.3.1 Prove in corso ed ultimi aggiornamenti

A seguito di quanto illustrato nei paragrafi precedenti e della recente evoluzione della qualità del calcare si è notato un evidente peggioramento del funzionamento dei forni confermato da un corrispondente incremento del contenuto di CaCO_3 nel latte di calce (vedi grafico seguente):



Le prove fatte nel passato dal centro di ricerca e tecnologia Solvay su forni di altra tecnologia hanno confermato come i forni verticali siano la migliore soluzione per garantire la produzione di un gas con alta concentrazione di CO_2 . Alternative tecnologiche (letti fluidi, introduzione di miscele polverizzate, etc..) sono state tecnicamente valutate e ritenute non idonee alla produzione di un gas con le caratteristiche richieste dal processo Solvay mentre vengono utilmente impiegate in processi per la produzione di Calce o cementi. Modifiche strutturali dei forni dovrebbero poi tenere conto delle strutture esistenti (sistemi di carico, preparazione delle miscele, sistemi di estrazione, e sistemi di abbattimento polveri) e, vista l'incertezza sui benefici, non sono giustificabili. Per informazione alleghiamo la tabella comparativa prodotta dal centro di Ricerca Solvay (allegato 2).

A partire dal 2009 la Cava Solvay è stata gestita in modo da garantire una percentuale di calcare azzurro non inferiore al 70 %, una percentuale di giallo pari al 20% ed il restante materiale di tipo rosso. Inoltre per sopperire al grado di indeterminatezza della caratterizzazione basata su campionamenti prima e dopo la volata del fronte e assicurare la maggiore omogeneità si è cercato di non prelevare mai tutto il materiale da un unico fronte ma da più fronti a diverse quote. La percentuale delle varie qualità veniva poi adeguata, nei limiti del possibile, al funzionamento dei forni i cui parametri operativi sono visibili in diretta dalla cava, con un continuo adeguamento del mix di calcare dai fronti piuttosto complesso nella gestione e la messa a punto di sistemi automatici che guidano il personale di cava. Di

seguito si riportano in maniera progressiva tutte le fasi di gestione applicate dalla Cava per fornire il calcare alla Sodiera in accordo con i principi sopraesposti con la sigla della procedura relativa:

Modalità di pianificazione della coltivazione della cava

SCA I 446 A

Ad inizio di ogni anno, dopo la riunione di coordinamento, con il Direttore Responsabile, si compila il modulo denominato Piano Annuale di Coltivazione, dove si evidenziano le zone da coltivare per l'anno a venire, all'interno del SIA e della autorizzazione comunale.

Caratterizzazione della volata

SCA I 446 H

La geometria della volata come il carico di roccia, distanza tra i fori, profondità, inclinazione sottoperforazione, viene definita secondo la letteratura disponibile e soprattutto secondo l'esperienza maturata.

Il tipo e le quantità di esplosivo, sono definite secondo il progetto di volata.

Campionamento del calcare

SCA I 446 C2

Vengono prelevati dei campioni di calcare, in parete ogni 10 metri e dopo lo sparo, in volata sempre ogni 10 metri, per essere sottoposti al test di Smidh.

Esecuzione del test di Smidh

SCA I 446 C5

Ogni campione di calcare prelevato al fronte cava, viene analizzato secondo il test di Smidh, in pratica

si simula nel forno a muffola il comportamento, che avrà il prodotto, nel forno a calce dello stabilimento, verificandone il grado di calcinazione.

Compilazione certificato abbattimento

SCA I 446 C4

Una volta testati i campioni, viene redatto un certificato, di qualità dell'abbattimento, mediando i risultati dei due campionamenti, quello in parete e quello in volata.

Controlli e collaudi calcare

SCA I 446 C3

Inoltre al grado di calcinazione del calcare (test di Smidh) vengono fatti anche dei campionamenti settimanali, sul calcare finito di lavorazione, per controllare che la curva granulometrica si mantenga costante secondo i valori standard.

Identificazione e rintracciabilità del calcare sul fronte di cava

SCA I 446 C8

Una volta testato, il calcare deve essere identificato sulla mappa e sul fronte cava, attraverso la colorazione azzurro per il calcare microcristallino, giallo per mediocristallino, rosso franco per decisamente macrocristallino e rosso soft medio macrocristallino

Gestione eventi di crisi della sodiera

SCA I 446 R

I parametri principali di gestione dei forni a calce, quali la pressione media, la temperatura in basso in alto, il tenore di CaO e malcotti, sono tenuti sotto controllo attraverso il sistema informatico. Se alcuni o tutti questi parametri tendono o vanno fuori range, in coordinamento con il personale che gestisce la sodiera, si modificano le percentuali di qualità da inviare.

Gestione del calcare non idoneo ai cicli di fabbricazione

SCA I 446 D

Il calcare di qualità decisamente macrocristallino, denominato rosso soft, viene venduto come tout venant direttamente dal fronte cava o frantumato nell'impianto di frantumazione e venduto come tale.

Nonostante questa onerosa gestione per migliorare il processo, l'evoluzione media della qualità del calcare ha portato ad un generale peggioramento del settore dei forni a calce come sopra detto.

E' stato quindi deciso di valutare strategie alternative di miglioramento che puntino a spostare il focus sulla qualità del calcare verificando la possibilità di approvvigionarsi con materia prima più idonea per una corretta gestione dei forni a calce. Alcune prove di alimentazione dei forni con calcare di provenienza da altre cave o l'utilizzo per brevi periodi di calcare solo di buona qualità della cava Solvay, hanno confermato l'opportunità di valutare strategie di approvvigionamento di CaCO₃ che garantiscano una percentuale di prodotto di buona qualità sufficiente a stabilizzare il funzionamento del settore dei forni a calce e di conseguenza ad ottimizzare l'intero processo sodiera con benefici finali sulle quantità di solidi scaricati.

Seguendo le indicazioni dello studio del Prof. Marroni, è stato avviato un ulteriore approfondimento con uno studio di caratterizzazione geologica della cava Solvay nelle zone all'interno dell'attuale piano di escavazione e nelle aree di proprietà Solvay attualmente non inserite nel piano cave della Regione Toscana. I primi risultati saranno disponibili a fine 2013. Il costo dello studio è di circa 250.000 €

4.4 Problematiche legate alle materie prime coke-antracite

4.4.1 Aumento della quantità di coke - antracite

Dal 2003, la quantità di coke-antracite alimentata nella miscela calcare/coke-antracite dei forni è stata aumentata, per diminuire la parte di malcotti (pietre di calcare che escono non completamente cotte dai forni a calce).

Questo provoca però un aumento del consumo di coke-antracite con un conseguente aumento di costi e contribuisce a aumentare il titolo in CO del gas dei forni.

Tra l'altro le recenti prove e modifiche realizzate sul circuito dei malcotti (vedere paragrafo 4.5.5) indicano che l'effetto negativo sui solidi derivante da un'aumentata produzione di malcotti è eliminato dalla vagliatura degli stessi, per cui è più conveniente impostare un valore di CO più basso che permetta di ridurre il consumo di coke ed antracite e quindi i solidi da essi apportati.

4.4.2 Marcia parziale ad antracite

La materia prima che corrisponde al meglio alle esigenze del processo di sodiera è il coke siderurgico. Questa qualità di coke ha dei vantaggi fra cui l'alta percentuale di carbonio, il basso livello di materie volatili e di zolfo, la granulometria calibrata idonea disponibile sul mercato e la resistenza all'attrito, caratterizzata dagli indici Micum 10 e Micum 40.

Dal 2007, a causa della situazione generale del mercato delle materie prime e dell'energia, abbiamo avuto difficoltà per acquistare questo tipo di coke in quantità, a prezzo economicamente sostenibile, e siamo stati obbligati a fare funzionare la metà dei forni con dell'antracite. L'antracite però peggiora il processo, perché contiene più materie volatili, e soprattutto ha dei cattivi indici Micum, che hanno come risultato un prodotto molto fine al livello del carico dei forni. Di conseguenza, la zona di fuoco dei forni è allargata, fenomeno che peggiora il rendimento termico globale dei forni, degrada la qualità dei gas CO₂ utilizzato in sodiera, e peggiora l'uniformità della cottura delle pietre di calcare. Tutto ciò non aiuta a ridurre il contenuto di CO₃ nella calce.

4.4.3 Prospettive per le materie prime coke - antracite

Il mercato del coke e dell'antracite idonei per il processo sodiera è un mercato mondiale molto volatile; l'antracite è un materiale che costa significativamente meno del coke. Inoltre, il costo di queste materie prime per i forni a calce rappresenta una proporzione non trascurabile del prezzo di costo della soda. In questo contesto generale, gran parte delle sodiere sono passate progressivamente a un uso dell'antracite, in proporzione variabile secondo le possibilità di approvvigionamento e le caratteristiche tecniche degli impianti. Qualche sodiera, anche nel gruppo Solvay, è arrivata a sostituire completamente il coke siderurgico con l'antracite.

Nel contesto di concorrenza generale in cui si trova, non è immaginabile che la sodiera di Rosignano rimanga indietro su questo argomento, e si stanno facendo sforzi per aumentare la proporzione di antracite, per ora dell'ordine di grandezza del 50%, pena la perdita competitività sia all'esterno, sia all'interno del ns Gruppo.

Da incontri con altri consumatori di coke e di antracite, abbiamo concluso che è necessario tornare verso un aumento dei controlli sui parametri delle materie prime acquistate. Oltre ai parametri ovvi come per esempio il potere calorifico e la produzione di cenere, i parametri che devono essere seguiti sono la granulometria e la tendenza alla creazione di fini derivanti dalla loro movimentazione.

Questa problematica di granulometria è simile a quella riguardante il calcare e seguirà lo stesso percorso, con un'eventuale sistema di misura in linea. In ogni caso, anche se i risultati saranno interessanti da un punto di vista teorico per piccoli aggiustamenti nella conduzione, non saremo in grado di influenzare la qualità media delle materie prime disponibili sul mercato, e subiremo le loro conseguenze.

Siffatta evoluzione del mercato delle materie prime per i nostri forni a calce non era prevedibile al momento della sottoscrizione dell'AdP, nel 2003.

Considerando anche il modesto e costante apporto di solidi proveniente da queste materie prime la strategia di approvvigionamento sarà quella di privilegiare a parità di condizioni economiche la materia prima che per sue caratteristiche (stabilità meccanica, granulometria e comportamento a cottura)

permetta di stabilizzare il funzionamento del settore forni a calce. Alcuni contatti con produttori locali di COKE sono in corso.

4.5 Problematiche legate alla tecnologia

4.5.1 Modernizzazione dei forni

Dal 2005 è in corso la modernizzazione del sistema di carico dei forni esistenti, cioè la sostituzione del sistema tradizionale tipo “cono Hanon” con un sistema tipo “Eberhardt” (dal nome della ditta fornitrice tedesca). Il sistema Eberhardt, o tecnologie similari, si caratterizza per la ripartizione della miscela a mezzo di un vibratore girante in testa al forno, mentre il sistema tradizionale è costituito da un cono a forma di chiocciola che ripartisce ogni carica in maniera discontinua da una parte o dall'altra del forno. Il miglioramento della distribuzione con il sistema Eberhardt consente una ripartizione dei gradienti termici più omogenea ed impedisce la creazione di punti caldi che possono dare origine ad una sovra cottura di parte del calcare, formando i cosiddetti bruciati che rendono difficoltoso il passaggio dell'aria e dei gas attraverso il letto solido. Tale sistema di carico permette di ottenere una cottura omogenea delle pietre di calcare e dunque una calce di qualità migliore, sia al livello della reattività, parametro importante per il processo di idratazione per produrre il latte di calce utilizzato nel processo, che per il contenuto in CO₃ della pietra.

Ad oggi, 3 forni sono stati modificati con questo nuovo sistema di carico (i numeri 3, 5 e 10).

E' importante sottolineare che l'opportunità di attrezzare i forni con un nuovo sistema di carico è funzione anche dell'impatto finanziario che tale modifica comporta (circa 1.2M€ per forno a cui dobbiamo aggiungere circa 1M€ per il rifacimento del refrattario). Questo investimento non può essere considerato essenziale per la vita dell'impianto, anche se il sistema Eberhardt consente un risparmio sulla materia prima coke o antracite.

La situazione economica attuale ci ha costretto a fermare questo piano di modernizzazione dei forni a calce. A breve, nell'ottica di mantenere la capacità produttiva, la priorità sarà quella di ripristinare le camicie refrattarie di questi forni. Tuttavia non potremo sicuramente finanziare il rinnovo completo del sistema di carico Eberhardt.

La modernizzazione dei sistemi di carico deve dunque essere considerata come una soluzione non determinante ai fini del raggiungimento degli obiettivi dell'AdP, anche se produce un miglioramento minimo in termini di risparmio energetico. **Infatti il costo dell'investimento non è giustificato dalla riduzione dei consumi energetici e l'effetto sui solidi è trascurabile.**

Pertanto non sono previste azioni migliorative in questa direzione (vedi anche quanto detto al punto 4.4.3) e di conseguenza l'idea è stata abbandonata.

4.5.2 13° forno

Tenuto conto della necessità di proseguire un programma di rivestimento dei forni, (alcuni sono a fine ciclo), e dell'allungamento dei tempi di realizzazione di queste operazioni tese a modificare il sistema di carico con il sistema tipo Eberhardt, abbiamo deciso nel 2007 la messa in marcia di un tredicesimo forno. Questa realizzazione doveva permettere in linea teorica di avere sempre dodici forni in marcia.

La conseguenza diretta doveva essere la riduzione della marcia specifica di ogni forno (se ipotizziamo una marcia globale della sodiera costante), riduzione che facilita la conduzione dei forni e riduce le conseguenze delle crisi e degli scarti teorici.

Chiaramente, questo investimento di circa 1.6M€ci doveva portare anche un vantaggio al livello delle quantità di solidi sospesi scarichi verso il mare.

Purtroppo, questo 13° forno, fino ad oggi, non è mai stato acceso, a causa del contesto economico generale: la sua costruzione è coincisa con il momento in cui la sodiera ha dovuto abbassare drasticamente la sua marcia (inizio del 2009).

Pertanto non sono previste azioni migliorative in questa direzione (vedi anche quanto detto al punto 4.4.3) e di conseguenza l'idea è stata abbandonata.

Occorre sottolineare che alla luce della situazione economica e produttiva attuale e futura (almeno fino al 2017) il numero di forni attualmente in marcia (10) è abbondantemente sufficiente per la marcia prevista. A fronte di un dato nominale di funzionamento per forno di 375 tonnellate di calcare al giorno in alimentazione, si sta alimentando con una quantità pari a circa 250-300 tonnellate di calcare al giorno. Questo permette già di far lavorare i forni con un minore stress termico ottimizzando le zone di cottura con influenza positiva sulla qualità della calce prodotta e sulla quantità dei solidi sospesi prodotti, rendendo l'accensione di un ulteriore forno non necessaria.

4.5.3 Aumento dell'altezza utile dei forni

Uno dei fattori limitanti la capacità individuale dei forni e la facilità di conduzione del forno è l'altezza utile del forno (cioè l'altezza totale del letto di pietre/coke/calce dentro il forno). Di conseguenza, un'idea sarebbe di modificare i forni in modo di aumentare quest'altezza utile: approfittando dei futuri rivestimenti, forno dopo forno, si potrebbe pensare di rialzare la struttura e di conseguenza l'altezza utile dei forni.

Una valutazione fu fatta nel 2009 per valutare l'opportunità di questa modifica che risulta non fattibile. Le ragioni sono di seguito elencate:

- A causa del sistema di carico in serie, tutti i trasportatori devono essere alla stessa quota. Per fare un forno solo, bisogna introdurre un sistema dedicato (nuovo elevatore), e deve per forza essere considerato l'ultimo forno della batteria, e così via per rialzare tutta una batteria.
- A causa della posizione in zona sismica, non possiamo modificare le strutture attuali, specialmente aumentando la loro altezza e aggiungendo pesi, senza modifiche sostanziali.
- A causa del planning di rifacimento dei refrattari, il tempo per finire il lavoro sarebbe lungo (circa 20 anni per fare tutti i forni). Non potremmo dunque trarre un beneficio a breve termine di questo lavoro, molto impegnativo finanziariamente.

L'altra soluzione per migliorare quest'aspetto dei forni della sodiera di Rosignano sarebbe quella di ricostruire interamente una batteria di forno indipendente dalla struttura attuale. Questa soluzione rappresenterebbe un impegno economico enorme per la società, senza beneficio economico proporzionale.

Pertanto non sono previste azioni migliorative in questa direzione (vedi anche quanto detto al punto 4.4.3) è di conseguenza l'idea è stata abbandonata.

4.5.4 Carico a strati alternati

Il principio del carico a strati alternati è quello di realizzare 2 granulometrie di calcare diverse, vagliando il calcare prima del carico, per poi caricare il forno alternando uno strato di calcare di una granulometria con un indice di coke-antracite adatto, ed uno strato caratterizzato da un'altra granulometria con un indice diverso. Gli spessori degli strati dipendono dalle granulometrie scelte, ma sono dell'ordine del metro, e i due indici di coke-antracite sono modificati a seconda del funzionamento del forno.

Il vantaggio di questo metodo di carico è il miglioramento della ripartizione granulometrica molto centrata nello strato considerato. Questo corrisponde ad un miglioramento dell'omogeneità della cottura delle pietre, che migliora la qualità globale della calce prodotta. D'altra parte, permette anche di sfruttare meglio il giacimento di calcare perché permette di allargare lo spettro granulometrico spedito verso lo stabilimento. La regolazione dell'indice a strato consente inoltre una riduzione del consumo specifico delle materie prime. Dal punto di vista dei solidi al mare, possiamo pensare che questo miglioramento ci potrebbe aiutare a diminuire mediamente il tenore in CO_3 della calce (però rimane un'ipotesi da confermare).

Resta tuttavia l'incognita che questa modalità di carico sia attuabile con la qualità di calcare presente a Rosignano. Le crisi dei forni descritte in precedenza potrebbero essere molto più critiche con questo sistema di distribuzione del calcare.

Nel 2009 è stata valutata la fattibilità di questa modifica. Contrariamente ad altre sodiere del Gruppo, le modifiche da implementare sarebbero molto rilevanti: non bastano le tramogge esistenti ed il sistema di preparazione delle cariche non è adatto.

Per realizzare questa modifica, bisognerebbe dunque aggiungere delle tramogge (o dividere le tramogge esistenti, ma creando così limitazioni nel margine di sicurezza per la marcia dell'impianto), modificare parzialmente il sistema di preparazione delle cariche, modificare i vagli per poter ottenere le 2 granulometrie di calcare e riprogettare *ex novo* l'automatizzazione.

Per lo stesso motivo dell'argomento precedente (zona sismica), il lavoro richiede modifiche significative da fare alle strutture esistenti e quindi risulta di lunga durata e molto oneroso.

Anche questa soluzione, fra l'altro molto costosa, è stata abbandonata, visto i risultati negativi ottenuti in altri siti Solvay sul corretto funzionamento dei forni, rispetto alle attese basate su studi pilota. Si è infatti notato un rapido degrado del refrattario interno per azione di abrasione localizzata esercitata dal materiale più fine.

4.5.5 Advanced Process Control e miglioramento della conduzione

Essendo un settore storico della sodiera, e nonostante le continue modifiche e modernizzazioni nel settore, i forni a calce sono ancora perfetibili per ciò che riguarda l'acquisizione dei parametri di marcia e la loro gestione. Per esempio, nel 2009 è stata fatta la modifica delle bilance utilizzate per pesare precisamente il calcare e il coke-antracite caricati nei forni.

Nel periodo 2010-2012 sono **stati realizzati** i seguenti investimenti (solo per la parte elettrica strumentale e sistemi DCS):

- Spostamento della sala controllo dalla zona "alto FCH" alla zona "basso FCH", nell'obiettivo di ottimizzare la sicurezza. **(400.000 €)**
- Spostamento della sala elettrica dalla zona "alto FCH" alla zona "basso FCH", e passaggio su DCS dell'attuale PLC che gestisce il carico dei forni; tale spostamento è stato dettato dalla necessità di migliorare la realizzazione della manutenzione delle utenze elettriche e dalla modernizzazione del settore **(650.000 €)**.

Tuttavia, tali investimenti migliorativi, non si sono rivelati sufficienti per una conduzione migliore dei forni.

Un'ulteriore soluzione potrebbe essere quella di installare un sistema di "Advanced Process Control" (controllo del processo con calcolatori e anticipazioni). A parte l'ingente disponibilità di denaro che un simile investimento richiederebbe, si dubita che possa essere efficace per abbassare il tenore di CO₃ nel latte di calce, a seguito di tutte le problematiche che abbiamo finora illustrato in merito alla qualità del calcare ed alla struttura stessa dei forni a calce esistenti.

Comunque, dopo diverse prove (in manuale), per stabilizzare la marcia di alcuni FCH, è stata anche installata una misura di livello di tipo radar su 1 FCH (misura in marcia da inizio giugno 2011) che sarà estesa a tutti i forni.

BILANCIO

Alcune azioni sono ormai finalizzate e hanno consentito un abbassamento significativo del quantitativo dei solidi scaricati al mare di circa **60 – 85 kg/tS**.

Una grande parte dei solidi scaricati verso il mare proviene dal calcare non decomposto nei forni a calce (paragrafo 4). Le azioni intraprese per migliorare questo parametro non hanno permesso il raggiungimento degli obiettivi fissati. Al contrario, la quantità di solidi provenienti da questa fonte è aumentata fino come descritto sopra a **40 kg/tS**. Le cause principali di questo aumento sono:

- Il peggioramento delle qualità a disposizione con la progressiva coltivazione del giacimento di San Carlo.
- La necessità economica di ricorrere all'antracite in sostituzione del coke.

- La difficoltà tecnica e/o economica di realizzare nuovi investimenti significativi nel settore dei forni a calce, e anche la difficoltà di quantificare a priori l'impatto finale di questi investimenti sulla cottura del calcare e dunque sul quantitativo dei solidi scaricati verso il mare.

Questo risultato, pur essendo parziale rispetto all'obiettivo di 60 kt/anno, deriva anche dalla realizzazione di investimenti significativi con esiti positivi, di cui:

- Le modifiche della preparazione meccanica in cava, la costruzione di un nuovo silo e di un tratto di ferrovia per l'approvvigionamento del calcare verso lo stabilimento, investimenti che hanno notevolmente migliorato la granulometria del calcare.
- **Tutti gli altri investimenti citati nella presente relazione**

Senza l'impatto positivo di questi interventi, il risultato sarebbe sicuramente peggiore.

5 PROSPETTIVE

5.1 IPPC – Best Available Technology

Il documento di riferimento a livello europeo per la produzione di soda è: "IPPC – Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others industry – 2007 – Chapter 2 – Soda Ash).

L'argomento dei solidi scaricati con l'effluente acquoso viene discusso nei punti:

- 2.3.4 – *Emissions to water*: descrizione del processo e livelli tipici di emissione
- 2.3.9 – *Measured applied for the reduction of emissions to water*: descrizione delle possibilità nella gestione dell'impatto ambientale dei solidi
- 2.3.10 – *Management of emissions to water*: gestione degli scarichi idrici e possibilità
- 2.4.7 – *Management of waste waters from the production of soda ash*: tecniche da considerare per la scelta delle BAT
- 2.5 – *Best Available Techniques for the production of soda ash by the Solvay Process* : BAT 9, 10 e 11, riguardanti solidi scaricati

I punti salienti di questa analisi IPPC sono i seguenti.

5.1.1 Quantità di solidi scaricati dal processo

- La quantità di solidi scaricati con l'effluente acquoso legato al settore distillazione è nel range [90-700]kg/t_{soda}, con un valore medio stimato a 240kg/t_{soda}.
- La quantità di solidi scaricati con l'effluente acquoso legato al settore depurazione salamoia è nel range [10-70]kg/t_{soda}.
- La causa principale di questa variabilità è la qualità del calcare usato come materia prima del processo e in una proporzione minore, la qualità della salamoia di sale NaCl e delle materie

prime coke e antracite utilizzate nei forni. In gioco la composizione chimica, ma anche le proprietà di cottura.

5.1.2 Impatto ambientale dello scarico acquoso

- Stante i valori suddetti, praticamente esistono 2 soluzioni secondo le particolarità del territorio presso l'impianto di cui trattasi: o uno scarico completo con dispersione, o una separazione liquido/solido con una "diga" di sfioro che ha la funzione di intercettare la componente solida permettendo la trascinazione della sola parte chiara che viene scaricata nel corpo recettore (fiume o mare). I solidi intercettati vanno a depositarsi costituendo nel tempo liquido delle piccole colline in prossimità della "diga".
- La soluzione della dispersione totale è particolarmente usata nel caso delle sodiere vicine al mare: i solidi sono mischiati con i sedimentati naturali di composizione analoga ed i sali disciolti sono assimilabili a quelli presenti naturalmente nell'acqua di mare.
- La soluzione della dispersione viene usata anche per alcune sodiere continentali, laddove il fiume in cui scaricano presenta delle portate alte (caso della sodiera tedesca che scarica in un fiume)
- Per evitare che l'effluente impatti direttamente sulla costa, è possibile stendere una tubazione per portare l'effluente al largo, dove la profondità e le correnti possono assicurare una migliore dispersione. A titolo indicativo, questa tecnologia viene usata in Spagna: nel 2002 fu costruita una nuova tubazione che porta l'effluente a 660 m dalla costa e 14 m di profondità. Tale soluzione, studiata e ritenuta fattibile anche a Rosignano, è stata a suo tempo scartata dagli Enti locali. **Recenti ritorni d'esperienza di questa soluzione per l'impianto di Torrelavega hanno però evidenziato delle difficoltà legate ad incrostazioni e conseguenti intasamenti ed una non perfetta dispersione dei solidi.**
- La soluzione "diga" viene usata laddove la dispersione non può essere realizzata (cioè sodiera lontana dal mare con, nelle vicinanze, un fiume troppo piccolo). L'efficienza di separazione relativamente ai solidi può raggiungere più del 99%. L'ordine di grandezza delle dighe necessarie per trattare tutto il liquido per una sodiera dalla capacità di Rosignano sarebbe di circa 170 ettari, altezza in fine vita 25-40 m. A titolo indicativo, in Francia negli anni 2000, si è provveduto alla costruzione di una diga di 2x20 ettari. Anche questa eventualità è stata da sempre scartata dalle Istituzioni locali.

5.1.3 Sbocchi per i solidi

- Diversi sbocchi sono stati studiati nel tempo per riciclare i solidi scaricati dal processo sodiera. Ad oggi, non esistono sbocchi sostenibili sul lungo termine, in ragione del contenuto in cloruri del prodotto, delle sue caratteristiche fisiche (granulometria fine) e dell'umidità residuale, tutte caratteristiche che sono anche variabili secondo l'andamento del processo.
- I costi di trattamento per lavare il prodotto per togliere i cloruri, e/o per asciugare il solido per raggiungere un livello accettabile di umidità, rendono questo tipo di processo non sostenibili su grande scala.

- L'unico esempio di utilizzo in Europa riguarda la neutralizzazione dei suoli: viene utilizzata l'alcalinità contenuta nella parte di granulometria grossa dei solidi, per neutralizzare l'acidità dei terreni che si trovano in prossimità della sodiera considerata.
- I solidi rappresentano un prodotto a basso valore, per cui esistono altri materiali in abbondanza più facilmente reperibili e meno costosi.

5.1.4 Best Available Technology

Premessa.

La BREF presenta il processo come fonte di solidi e dà delle quantità indicative. All'interno della BREF, la BAT 9 tratta soltanto dei solidi della distillazione, cioè una parte dei solidi. Non dobbiamo dimenticare che l'unico valore definito nella BAT è quello **relativo ai solidi che si originano dal settore distillazione**. A questi si devono aggiungere anche quelli che non provengono dal settore DS, ma da altri che sono: depurazione salamoia, lavaggio gas FCH 1° e 2° tempo, lavaggi di apparecchiature, solidi sospesi nell'acqua di mare ingresso stabilimento, dilavamento pluviale, materie in sospensione nelle acque dolci ingresso stabilimento, ecc.). Queste altre fonti non sono trascurabili.

La BREF non descrive eventuali metodi per ridurre questi solidi alla fonte, cioè nel processo stesso (a parte la scelta della materia prima calcare di buona qualità chimica e per Rosignano rimandiamo a quanto sopra illustrato sulla qualità del calcare a disposizione).

Le BAT 10 e 11 trattano invece dello smaltimento di questi solidi (dighe o dispersione al mare) dal punto di vista della qualità del risultato - non quantitativo - ottenuto (dispersione) rispetto al corpo recettore. Quindi da una lettura completa della BREF si deduce che è accettato che la sodiera sia una fonte di solidi, anche in quantità importante, ma non si trova un limite unico riferibile all'intero processo produttivo di produzione del Carbonato di Sodio.

Per ciò, riteniamo sia auspicabile individuare anche per la sodiera di Rosignano degli obiettivi in linea con i risultati possibili indicati nelle BAT (approvata successivamente al 2003, momento della firma dell'AdP), e dunque:

- Considerare che i limiti misurati nelle BAT si riferiscano solo ai solidi uscenti dal settore distillazione (e non ad es dal settore depurazione salamoia)
 - Riferimento alla BAT 9 per i solidi settore DS
 - Aggiornamento, per conoscenza, del totale scaricato al mare alla confluenza (update che si fa già). Questo impegno servirebbe per dimostrare il rispetto delle BAT 10 e 11 sulla dispersione. Dato che le ipotesi delle dighe o dell'emissario al mare per un rilascio al largo, sono ipotesi a suo tempo concordemente scartate, rimane importante verificare dallo studio dell'Università di Pisa sull'erosione della costa, l'effetto positivo di una presenza di solidi sospesi in mare mirata al ripascimento dell'arenile.
- BAT 9 - Solo per i solidi legati al settore distillazione (cioè senza considerare gli altri settori della sodiera, di cui la depurazione salamoia, e senza considerare le altre produzioni eventualmente presenti sul sito), è considerata BAT un valore di solidi sospesi fra [90-240] kg/t di soda prodotta.

E' considerato che questo range può non essere raggiunto secondo la qualità del calcare usato come materia prima del processo: in effetti, a pag 60 risulta che il valore massimo raggiunto da alcune sodiere è di 700 kg/t che costituisce il valore massimo delle BREF.

- BAT 10-A – Laddove lo scarico viene fatto nel mare, è considerato BAT la dispersione dell’effluente nell’ambiente.
Il punto B di questa BAT prevede l’uso di dighe o di altri processi solo nel caso in cui il corpo che riceve l’effluente è un fiume e non il mare.
- BAT 11 – Se non esiste un uso per i solidi della depurazione salamoia, viene considerato BAT lo stesso trattamento che nel BAT 10, cioè nel caso delle sodiere preso il mare, la dispersione.

Lo stabilimento di Rosignano si colloca al di sotto del valore medio di 240 kg/t grazie a tutti gli interventi messi in atto ricordati nei paragrafi precedenti, nonostante la qualità del calcare utilizzato (vedi par.4.3).

Per quanto riguarda le BAT 10 – A e 11, Solvay realizza la contemplata dispersione in mare (vedi studio Fresi/Scardi) ma grazie all’impianto Fenice riesce a limitare la quantità complessiva di solidi non provenienti dalla distillazione (depurazione salamoia, lavaggio gas forni a calce, altre acque di processo, ecc), ad un valore massimo di 45 kg/tonn e cioè inferiore al limite massimo indicativo (e quindi non BAT) per la sola fase di depurazione di salamoia, come risulta a pag 63 del documento citato (“IPPC – Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others industry – 2007 – Chapter 2 – Soda Ash).

5.1.5 Discussioni

La capacità produttiva massima della sodiera di Rosignano è di 970kt/anno; il record di produzione fu realizzato nel 2001 con 941kt.

Considerando le cifre date nel documento BREF, è considerato BAT per la sodiera di Rosignano:

- Solo per il settore distillazione, un rilascio di solidi compreso fra 87.3 ÷ 232.8] kt/anno. (BAT9)
- Vista la qualità del calcare usato a Rosignano, è considerato che la cifra possa essere anche oltre questo valore. (BAT9)
- Vista la prossimità del mare, è previsto il rilascio e dispersione nel mare dell’effluente acquoso, (BAT10)
- Nel caso in cui non ci fosse una possibilità di uso, è previsto il rilascio in mare anche dei fanghi della depurazione salamoia. (BAT11)

Il limite imposto dall’Accordo di Programma 31/07/2003 di 60kt/anno, per il totale dei solidi rilasciati dallo stabilimento, è dunque molto più restrittivo rispetto ai valori applicabili come BAT alla sodiera di Rosignano.

E’ importante sottolineare che la BREF contenente le BAT per la produzione della Soda ash, è stata pubblicata ufficialmente nel corso del 2007 (v. cap. 6.1) e cioè 4 anni dopo la sottoscrizione dell’AdP!

I miglioramenti del processo realizzati dal 2003, consentono alla sodiera di Rosignano di presentare una buona prestazione ambientale per ciò che riguarda i solidi sospesi rilasciati, specialmente considerando la qualità del calcare disponibile, in riferimento a quanto previsto nelle BAT soda ash.

5.2 Soluzione “Dighe” per Rosignano

5.2.1 Concetto

Le azioni realizzate di cui al paragrafo 2, nonché la problematica dei forni a calce di cui al paragrafo 4, sono intese come la riduzione della produzione di solidi nel ciclo produttivo della sodiera, cioè la riduzione alla fonte.

L'impianto “Fenice” (paragrafo 3) risulta essere un impianto di trattamento e di recupero nel ciclo produttivo di reflui della depurazione salamoia, diminuendo così la carica solida del Fosso Bianco.

Davanti alle difficoltà incontrate per raggiungere tutti gli obiettivi fissati sono state considerate altre soluzioni, di cui un trattamento del liquido uscita settore distillazione della sodiera, che rappresenta la fonte maggiore in termine di solidi.

Una soluzione potrebbe essere la separazione parziale o totale di questo liquido. Una seconda via sarebbe quella di fare decantare questo liquido su delle dighe, dove rimarrebbe i solidi, mentre il liquido chiaro trascinerebbe per essere così scaricato verso il mare.

In questo ultimo caso, il processo sarebbe quello legato normalmente a una sodiera situata lontana dal mare che non dispone di un fiume con potere di dispersione sufficiente (vedere paragrafo precedente).

5.2.2 Fattibilità della separazione

La separazione del liquido del settore distillazione non è un processo consolidato. Come per il trattamento dei fanghi della depurazione salamoia (nuovo impianto “Fenice”), si tratterebbe di partire da studi preliminari in laboratorio, poi di passare da una tappa di impianto pilota, per poi eventualmente arrivare a un impianto di taglia industriale, capace di trattare le quantità necessarie.

Da un punto di vista tecnico rappresenta una sfida, viste le caratteristiche del prodotto: granulometria fine, presenza di calce, necessità di un lavaggio per togliere i cloruri, e eventuale essiccamento secondo le esigenze legate allo sbocco.

Tuttavia questo progetto richiederebbe anche l'utilizzo di un'altra risorse vitale per lo stabilimento: acqua dolce in quantità notevole per abbattere il tenore in cloruri (lavaggio).

Da un punto di vista economico, i tempi e gli investimenti legati a questo progetto sarebbero significativi, parlandosi di più anni anche prima della realizzazione dell'impianto industriale, e da un costo sicuramente ben oltre 18M€ senza avere oggi garanzie di successo.

5.2.3 Fattibilità della soluzione “dighe”

Questa soluzione è conosciuta essendo usata da anni da alcune sodiere anche nel gruppo Solvay. Anche se la realizzazione di dighe non è banale da un punto di vista tecnico, la tecnologia è ormai ben definita e sicura.

Nel caso della sodiera di Rosignano, se fosse necessario trattare per esempio la metà dell'effluente liquido, gli ordini di grandezza potrebbero essere:

- Dighe con superficie totale al suolo di circa 1 km² (cioè 100 ettari).
- Altezza in fine vita (dopo 30-40 anni) di circa 25–40 m (nel caso probabile in cui non si trovino gli sbocchi commerciali).
- Investimento circa 15M€

La principale sfida sarebbe quella di trovare le aree dove costruire tale impianto nelle zone vicine allo stabilimento: la superficie in proprietà Solvay non è assolutamente sufficiente, per cui dovremmo trovare aree oggi dedite ad attività agricole e/o turistiche. Come detto in precedenza, le Istituzioni locali sono sempre state contrarie a realizzare dighe di tali dimensioni, in quanto palesemente andrebbero a diminuire la cosiddetta “macchia bianca” da un lato, ma dall'altro costituirebbero un impatto molto violento sul paesaggio costiero e dunale tipico della zona.

5.2.4 Prospettive tecnico-economica

Al di là della fattibilità tecnica di questi impianti (specialmente difficile nel caso della separazione) e degli impegni finanziari (che metterebbe sicuramente a rischio la sostenibilità e competitività dello stabilimento), rimarrebbe comunque la problematica dell'utilizzo successivo dei solidi, una volta separati dagli effluenti.

Come evidenziato da studi preliminari Solvay, ma anche dal documento BREF, ad oggi non esistono sbocchi significativi per questo tipo di materiale!

In questo contesto, la separazione dei solidi dagli effluenti liquidi porterebbe sicuramente alla creazione di depositi artificiali di materia inerte, in prossimità o dentro lo stabilimento, e di cui non potremmo trovare nessun impegno sostenibile, salvo il costosissimo e per niente eco-sostenibile invio in apposite discariche.

5.2.5 Il fenomeno dell'erosione della costa

Durante la riunione del 15.7.2010, di cui all'inizio della presente nota, è emerso anche l'aspetto legato al fenomeno dell'erosione della costa prospiciente lo scarico Solvay ed anche a sud fino a Cecina, fenomeno che appare in aumento.

Solvay ha recentemente commissionato uno studio ad hoc all'Università di Pisa, facoltà di Biologia marina, coordinato dal prof. Alberto Castelli.

Tale studio, concluso nel 2012, conferma che i solidi, nelle quantità attualmente scaricate, contribuiscono a limitare il fenomeno dell'erosione soprattutto nei periodi di onde con alta energia.

CONCLUSIONI

La dettagliata relazione tecnica che precede le conclusioni mostra chiaramente come Solvay abbia non solo rispettato tutti gli impegni di investimento previsti nell'AdP del 2003, ma sia anche andata oltre sempre nella logica di vedere raggiunti gli obiettivi, in verità molto ambiziosi, sottoscritti allora.

Tuttavia la tecnologia che nel 2003 ci faceva sperare di raggiungere l'obiettivo di 60 mila tonnellate di solidi sospesi a mare ci ha supportato solo in parte.

Ad oggi lo scarico dei solidi a mare è circa il 50% rispetto al punto di partenza, livello comunque raggiunto grazie, anche, alla contrazione drastica della produzione di carbonato.

D'altronde vediamo che per le sodiere che scaricano in mare, il documento europeo di riferimento per la produzione di soda (IPPC – Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others industry - 2007), porta a considerare come accettabile la situazione attuale di Rosignano, rapportandola sempre ai livelli di produzione del periodo di riferimento. A questo proposito è necessario ricordare che i Reference Document on Best Available Techniques elaborati a livello comunitario in ambito IPPC, al fine di non creare disomogeneità tra i Paesi membri, hanno la finalità di individuare la migliore tecnologia disponibile rispetto a determinati processi produttivi tenendo conto degli impatti ed effetti ambientali in un contesto di sostenibilità economica da parte delle aziende.

Ed è anche altrettanto vero, che se non fosse stato inserito l'Art 13, comma 5 nel testo dell'AdP

(“ *Il Comitato, su apposita istanza delle Parti, accerta, ai sensi del successivo articolo 15, l'inosservanza degli impegni previsti dal presente accordo e valuta la sussistenza di eventuali impedimenti, proponendo anche alle Parti sottoscrittrici una revisione o aggiornamento dell'accordo stesso.*), Solvay non sarebbe stata nella condizione di firmarlo.

Ciò detto, confermiamo che dal punto di vista tecnico/economico non vi siano soluzioni adeguate per il raggiungimento delle 60 mila tonnellate di solidi scaricati in mare per cui la scrivente ribadisce quanto già espresso nell'ultima riunione del Comitato di Sorveglianza tenutosi al Ministero dell'Ambiente il 30 ottobre 2009 ed ulteriori incontri con le Istituzioni Regionali e Locali, e cioè che ci troviamo nelle condizioni di richiedere la revisione dei limiti fissati per gli scarichi idrici dell'impianto di produzione di carbonato di sodio riportandoli a quanto previsto nel documento di riferimento IPPC – Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others industry - 2007, ai sensi e per gli effetti dell'art.13, comma 5 dell'Accordo di Programma 31.07.2003.

La somma degli interventi impiantistici e degli investimenti realizzati nel corso degli anni ha portato ad un miglioramento nella quantità dei solidi scaricati, anche se l'involuzione della qualità del calcare ha in parte ridotto la portata di questi interventi. Altre azioni sono in corso

per stabilizzare il funzionamento dei forni e consolidare la situazione attuale evitando derive sul quantitativo dei solidi scaricati, rimanendo l'obiettivo più ragionevole quello di rispettare:

- la BAT per l'effluente uscita settore di distillazione, mantenendosi a valori di 240 kg/tsoda con una variabilità del +/-10%
- la BREF (2.3.4.2) (10-70 kg/tsoda) per l'effluente proveniente dalla depurazione salamoia, mantenendo un obiettivo di 40 kg/tsoda con una variabilità del +/-10%.

Quindi i valori da considerare complessivamente all'uscita del sito sono di 280 kg/tsoda con variabilità del +/- 10%.

A tal fine, oltre agli investimenti in corso e realizzati nell'ultimo anno - pari a più di 1,8 milioni di euro non previsti dall'AdP - è in fase di definizione una strategia adeguata per l'approvvigionamento del calcare, basata su studi di caratterizzazione descritti al paragrafo 4.3.1 e sarà completata una volta consolidati tutti gli elementi conoscitivi tecnico-economici utili allo scopo.

Rosignano S. Ottobre 2013

CONFIDENTIAL

LISTA ACRONIMI TECNICI UTILIZZATI NELLA RELAZIONE:

- 1. DS = Distillazione**
- 2. PLM = Prelimer (premiscelatore Latte di Calce con Liquido filtro in uscita da RHSB)**
- 3. RHSB = Riscaldatore-scrubber apparecchio per la decomposizione termica dei carbonati e bicarbonati di ammonio.**
- 4. FCH = Forni a calce**
- 5. DV = dissolvitori CaO uscita Forni a Calce**
- 6. CRG = cristallizzatore granulatore (precipitazione del solfato di calcio)**

CONFIDENTIAL

**SOLVAY CHIMICA ITALIA
STABILIMENTO DI ROSIGNANO**

Accordo di Programma 31.07.2003

Relazione tecnica sullo stato di avanzamento delle attività realizzate e previste dalla Società Solvay nell'ambito dell'AdP 31.07.03 (art.13, comma 4)

Tale documento è riservato ad uso esclusivo dei Componenti del Comitato di Sorveglianza, istituito presso il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del territorio e del mare, ai sensi dell'art. 13 AdP 31.07.03

Settembre 2010; Aggiornato: Ottobre 2011; Giugno 2013

Sommario

1	Introduzione	4
2	Bilancio delle azioni finalizzate	5
2.1	Riduzione scarichi dei solidi dovuti all'eccesso di pH.	5
2.2	Marcia dei CRG della depurazione salamoia.....	5
2.3	Abbassamento del contenuto CO ₃ nei distillatori	6
2.4	Eliminazione degli scarichi di acque sodiche dai processi BIR e SDD.....	7
3	Messa a regime dell'impianto "Fenice"	7
3.1	Obiettivo: distruzione dei fanghi della depurazione salamoia con attacco acido - Progetto "Fenice"	7
3.2	Descrizione del processo Fenice iniziale	8
3.3	Miglioramento ed ampliamento impianto Fenice	9
3.4	Nuovo impianto di soccorso	10
3.4.1	Problematica.....	10
3.4.2	Descrizione dell'unità di soccorso	10
3.5	Prestazioni attuali dell'impianto di trattamento fanghi.....	11
3.5.1	Premessa.....	11
3.5.2	Prestazioni attuali.....	12
4	Marcia dei forni a calce e Qualità del calcare di San Carlo	13
4.1	Obiettivo: abbassamento del titolo in CO ₃ nel latte di calce.....	13
4.2	Premessa: principio di funzionamento di un forno a calce	14
4.2.1	Introduzione	14
4.2.2	Principi di funzionamento dei forni a calce di sodiera.....	14
4.2.3	Parametri che influenzano la marcia dei forni.	17
4.2.4	Indizi di "disfunzionamento" dei forni	18
4.3	Problematiche legate al calcare.....	18
4.3.1	"Crisi" dei forni a calce.....	18
4.3.1.1	Descrizione generale delle crisi	18
4.3.1.2	Qualità del calcare e crisi	19
4.3.2	Giacimento di San Carlo	20
4.3.2.1	Evoluzione della qualità del calcare estratto dal giacimento di San Carlo	20
4.3.2.2	Azioni intraprese per mantenere un livello accettabile dei parametri di marcia.....	21
4.3.2.3	Studio di caratterizzazione del giacimento	22
4.3.3	Gestione delle qualità del calcare.....	23
4.3.4	Granulometria del calcare	23
4.4	Problematiche legate alle materie prime coke-antracite	25
4.4.1	Aumento della quantità di coke - antracite	25
4.4.2	Marcia parziale ad antracite	25
4.4.3	Prospettive per le materie prime coke - antracite.....	25
4.5	Problematiche legate alla tecnologia.....	26
4.5.1	Modernizzazione dei forni	26
4.5.2	13° forno	27
4.5.3	Aumento dell'altezza utile dei forni.....	27
4.5.4	Carico a strati alternati	28
4.5.5	Advanced Process Control e miglioramento della conduzione	28

4.5.6	Bilancio	29
5	Prospettive.....	30
5.1	IPPC – Best Available Technology	30
5.1.1	Quantità di solidi scaricati dal processo.....	30
5.1.2	Impatto ambientale dello scarico acquoso	30
5.1.3	Sbocchi per i solidi.....	31
5.1.4	Best Available Technology.....	31
5.1.5	Discussioni	33
5.2	Soluzione “Dighe” per Rosignano	33
5.2.1	Concetto	33
5.2.2	Fattibilità della separazione	34
5.2.3	Fattibilità della soluzione “dighe”.....	34
5.2.4	Prospettive tecnico-economica	35
5.2.5	Il fenomeno dell'erosione della costa	36
	Conclusioni	35

1 INTRODUZIONE

Il 15 luglio 2010, l'Ass. Regionale all'Ambiente Annarita Brammerini ha convocato un tavolo allargato di discussione per esaminare gli aspetti legati al miglioramento dell'impatto ambientale della presenza Solvay a Rosignano, in particolare quelli descritti nell'AdP del 31.07.2003. Dalla riunione è emersa la necessità per le Autorità competenti (Regione, Provincia di Livorno, Comune di Rosignano M.mo e Arpat) di capire le ragioni tecniche su cui Solvay fonda la sua richiesta di revisione dei limiti previsti dall'AdP citato in merito ai quantitativi di solidi sverzati in mare, come previsto dall'art.13, comma 4 dell'accordo suddetto.

Scopo di questa relazione tecnica è di rispondere alla suddetta richiesta dell'Ass. Regionale per una successiva discussione con il Ministero dell'Ambiente, Direzione Qualità della Vita, nell'ambito del Comitato di Sorveglianza, costituitosi presso il medesimo Ministero a seguito della sottoscrizione dell'AdP 31.07.2003...

Dal 2003 in poi sono stati realizzati numerosi interventi tecnici per raggiungere l'obiettivo ambizioso fissato dall'Accordo di Programma corrispondente a 60 mila tonnellate anno di solidi scaricati in mare. Per l'anno 2008, il totale dei solidi scaricati al mare stimato da ARPA Toscana risulta essere di 129 000 t; nel 2009 risulta di 92000 ton e nel 2010 di 123.000tonn.

Tali anni sono stati caratterizzati da una produzione molto bassa rispetto alla capacità installata!

Nonostante la crisi economica generale che stiamo attraversando dalla fine del 2008, la società Solvay ha continuato nel 2009 e negli anni seguenti i suoi impegni per la riduzione delle quantità di solidi scaricati in mare.

2 BILANCIO DELLE AZIONI FINALIZZATE

2.1 Riduzione scarichi dei solidi dovuti all'eccesso di pH.

L'obiettivo della carbonatazione dei fanghi del liquido DS (distillatori) e dei fanghi della depurazione salamoia era di ridurre il pH dell'effluente liquido, facendo precipitare CaCO_3 e solubilizzando Mg(OH)_2 .

Una migliore gestione degli eccessi alcalini ha permesso di fermare nel 2003 la carbonatazione del liquido DS. Tale soluzione tecnica ha permesso una riduzione della quantità di solidi sospesi in mare di circa **20÷30 kt/anno**.

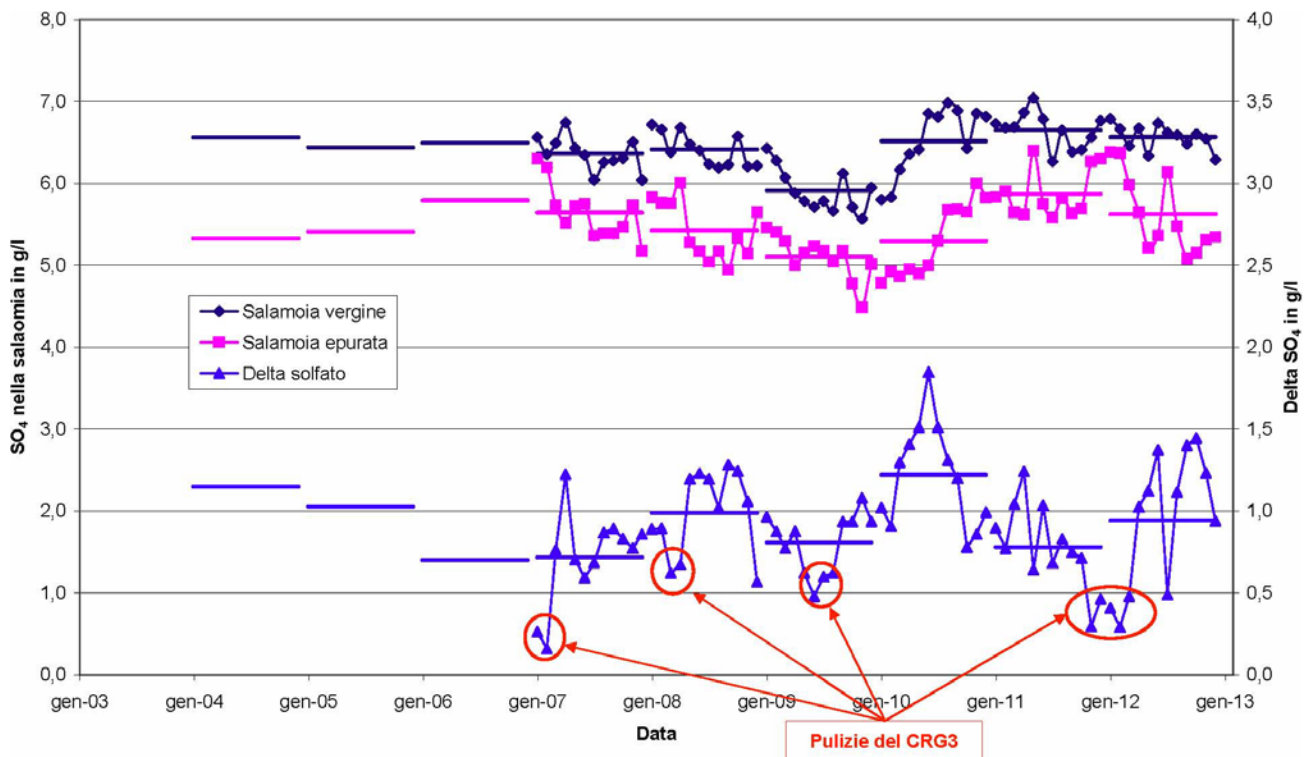
2.2 Marcia dei CRG della depurazione salamoia

A causa della particolare geologia del giacimento di sale di Ponteginori, giacimento utilizzato per alimentare lo stabilimento, la salamoia di Rosignano contiene un alto titolo in solfati SO_4^{2-} . Il processo mette in contatto questi solfati con del calcio Ca^{2+} nel settore distillazione, creando così la precipitazione di $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Questa precipitazione, oltre a causare dei problemi di incrostazione in alcuni apparecchi di sodiera, causa anche un aumento della quantità di solidi scaricati verso il mare, che vengono contabilizzati nel sistema attuale di misura, anche se questo gesso viene successivamente solubilizzato nel mare.

La prima tappa della depurazione salamoia consiste nel depurarla da una parte dei solfati. Questa tappa è realizzata in apparecchi chiamati CRG, mettendo in contatto la salamoia con del latte di calce (che contiene del Ca), per fare precipitare il CaSO_4 e produrre granelli, usati per esempio per la produzione di lettiere per animali. Per ragioni di equilibrio chimico, l'efficienza di depurazione rimane però limitata a circa 20% e dipende dallo stato dei CRG, che devono essere puliti regolarmente per mantenere la loro produttività.

Con l'obiettivo di diminuire la quantità di solfati e dunque di ridurre la quantità di solidi scaricati verso il mare, dal 2003 abbiamo migliorato la conduzione dei CRG per ottimizzare la depurazione dei solfati della salamoia. Nel 2006 è stato montato un nuovo sistema di dosaggio continuo della sabbia per stabilizzare la marcia. Gli interventi di pulizia sono programmati ad ogni riduzione di marcia annuale della sodiera.

Il grafico qui sotto permette di visualizzare il livello di abbattimento dei solfati.



Evoluzione dei titoli della salamoia vergine epurata

Il beneficio per ciò che riguarda la quantità globale di solidi è di circa **15-20 kt/anno**.

2.3 Abbassamento del contenuto CO_3 nei distillatori

I liquidi processo di sodiera contengono ioni carbonato CO_3^{2-} . Nel settore distillazione, i carbonati contenuti nel liquido sono recuperati per stripping al vapore, insieme all'ammoniaca. L'efficienza del recupero di questi carbonati dipende dalla quantità di vapore iniettato nelle colonne di distillazione, dal design, dal numero di apparecchi in servizio e dallo stato delle colonne di distillazione a disposizione.

Il liquido uscente dalla colonna di stripping deve essere mescolato con il latte di calce, per il recupero dell'ammoniaca legata sotto forma di NH_4Cl . Lo ione calcio Ca^{2+} del latte di calce ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) si lega allo ione carbonato CO_3^{2-} residuo precipitando sotto forma di CaCO_3 , che si ritrova nel liquido scaricato verso il mare.

Per diminuire la quantità di solidi al mare, le consegne sul tenore residuo in CO_3 sono state abbassate per tutte le colonne di distillazione, ed è stata costruita una nuova linea di distillazione (DS4), che consente un miglioramento del rendimento globale, riducendo il consumo di vapore e di calcare e allo stesso tempo assicura un tenore residuo in CO_3 basso.

Prima del 2003, la regolazione del distillatore era basata sulla necessità di abbassare il contenuto di CO_3 per salvaguardare gli apparecchi (cioè limitare le incrostazioni), per recuperare della CO_2 , e allo stesso tempo contenere i costi energetici limitando il consumo di vapore.

Vale la pena ricordare che a Rosignano abbiamo un utilizzo specifico di vapore per tonnellata di soda prodotta molto superiore rispetto al passato ed alle altre Sodiere proprio dovuto alla riduzione dei solidi provenienti dal settore DS: questa situazione, come è facile capire, compromette seriamente la ns competitività interna al gruppo Solvay per quanto riguarda i costi di produzione del carbonato di sodio e derivati.

L'effetto di questo abbassamento del contenuto in CO_3 è di circa **15kt/anno**.

2.4 Eliminazione degli scarichi di acque sodiche dai processi BIR e SDD

Prima del 2003, una parte delle acque sodiche legate al processo BIR (Bicarbonato di Sodio Raffinato) e SDD (Soda Densa) non era ben utilizzata nel ciclo produttivo. Il contenuto residuo di ioni carbonato e bicarbonato di tali acque a contatto con la calce contenuta nel liquido uscita distillazione provoca la precipitazione di carbonato di calcio CaCO_3 nel flusso liquido convogliato verso il mare.

Un'ottimizzazione degli usi e la razionalizzazione dei circuiti hanno consentito l'eliminazione di questi spurghi e hanno contribuito a una riduzione globale dei solidi scaricati verso il mare di circa **10÷15 kt/an**.

3 MESSA A REGIME DELL'IMPIANTO "FENICE"

3.1 Obiettivo: distruzione dei fanghi della depurazione salamoia con attacco acido - Progetto "Fenice"

Il progetto denominato "Fenice" ha come obiettivo l'attacco acido dei fanghi derivanti dal processo di depurazione della salamoia utilizzata come materia prima nel processo di produzione della soda Solvay (carbonato di sodio), e al tempo stesso il recupero di una soluzione di cloruro di calcio idonea alla produzione di solido granulare.

L'impianto Fenice è stato dimensionato per trattare la totalità dei fanghi associati alla marcia della Sodiera alla massima potenzialità, cioè 50 kt/anno di fanghi. Con l'attuale assetto della Sodiera, la quantità di solidi da trattare è equivalente a circa 40 kt/anno di fanghi.

L'impianto Fenice è stato avviato nel 2008. La sua messa in esercizio è stata caratterizzata da numerose difficoltà, dovute sostanzialmente al mancato passaggio del processo attraverso la fase cosiddetta dell'impianto pilota, per cui si è reso necessario un costoso intervento di ridimensionamento di buona parte degli apparecchi e delle infrastrutture.

3.2 Descrizione del processo Fenice iniziale

Il processo di depurazione della salamoia, utilizzata come materia prima nel processo di produzione della soda, dà origine ad un fango i cui composti solidi principali sono il carbonato di calcio CaCO_3 e l'idrossido di magnesio Mg(OH)_2 .

La distruzione di tali solidi prevede l'utilizzo di una soluzione di acido cloridrico HCl per la solubilizzazione di calcio e magnesio come cloruri CaCl_2 e MgCl_2 .

Carbonatazione

Per massimizzare il recupero di calcio, i fanghi subiscono una carbonatazione con della CO_2 proveniente dal settore forni a calce, in presenza di una soluzione diluita di CaCl_2 (refluo proveniente dalla sodiera). Il solido contenuto nella sospensione uscente dalla fase di carbonatazione è costituito principalmente da CaCO_3 , mentre il magnesio passa dalla forma solida ad una forma solubile (MgCl_2).



Filtrazione

Il processo di carbonatazione è seguito da una fase di filtrazione, dove il solido, previamente ispessito, è compattato mediante filtro pressa per la produzione di un cake asciutto da alimentare alla sezione di attacco acido.

Attacco acido

Il cake sminuzzato mediante un frantumatore a coltelli è messo in sospensione in una soluzione di cloruro di calcio (riciclo) e trasferito alla sezione di attacco. L'attacco acido avviene all'interno di un dissolvitore dove è aggiunta una soluzione di acido cloridrico che reagisce con il CaCO_3 trasformandolo in CaCl_2 .



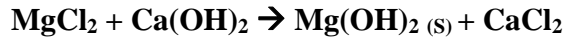
Durante questa reazione si sviluppa anidride carbonica CO_2 che viene recuperata nel ciclo produttivo della sodiera.

La fase di attacco acido interessa anche il magnesio solido non solubilizzato nella fase di carbonatazione, che è trasformato secondo la seguente reazione:



Alcalinizzazione e ricupero soluzione di CaCl₂

La soluzione acida uscente dalla sezione di attacco è sottoposta ad alcalinizzazione mediante l'utilizzo di latte di calce, per consentire la precipitazione del magnesio, non desiderato nella soluzione finale, sotto forma di idrossido insolubile.



La rimozione dell'idrossido di magnesio e degli inerti residui dalla soluzione alcalina ottenuta è effettuata mediante decantazione. La successiva filtrazione del fango prodotto permette di recuperare CaCl₂ liquido.

Il ciclo produttivo descritto è gestito in modalità continua (8760 ore/anno).

Si riportano di seguito lo schema del processo ed i flussi di massa teorici delle principali correnti, riferiti alle condizioni di progetto:

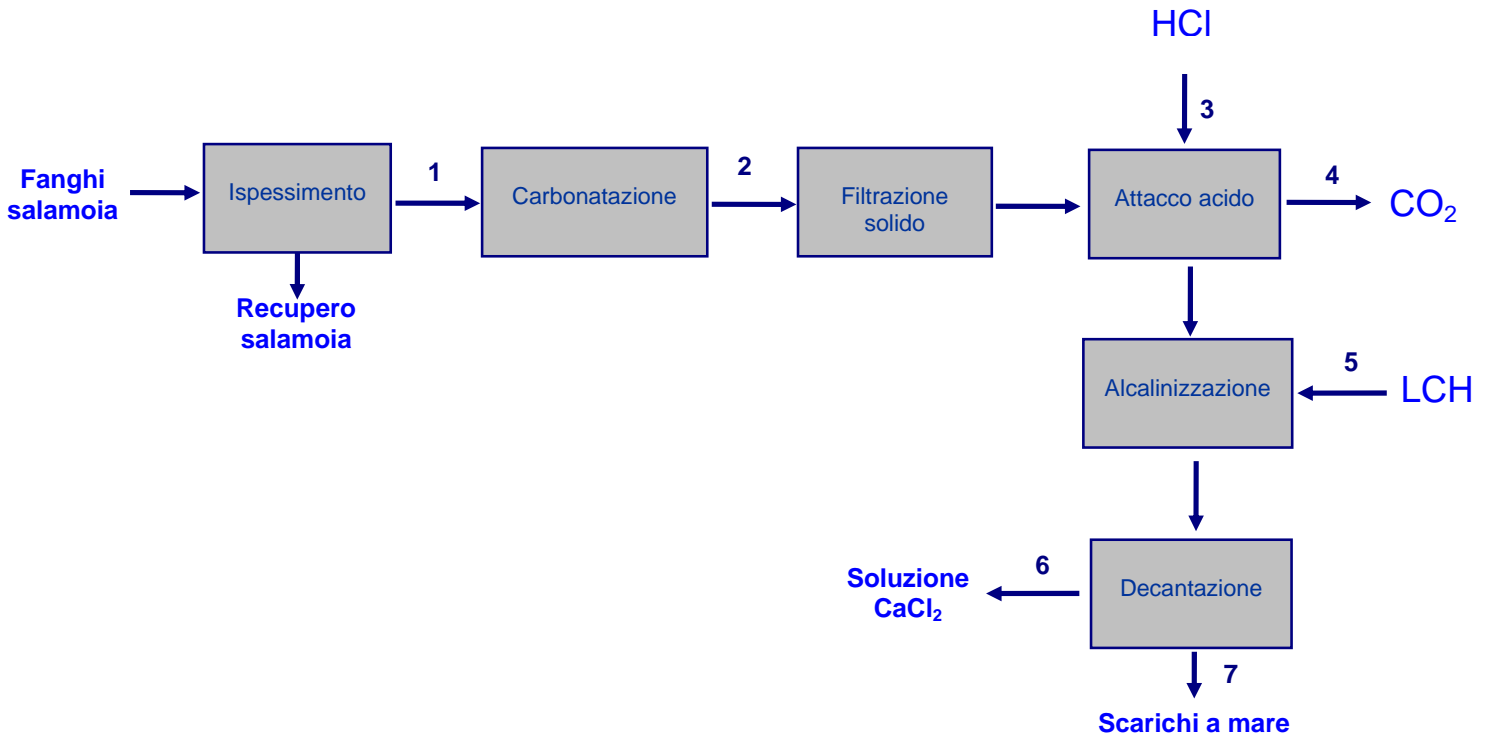


Figura 1- Schema a blocchi dell'impianto Fenice.

3.3 Miglioramento ed ampliamento impianto Fenice

Come evidenziato sopra, la fase di attacco acido dell'impianto Fenice iniziale era limitata.

Nell'intento di raggiungere la potenzialità nominale di trattamento fanghi, le attività mirate al miglioramento delle sezioni esistenti sono state affiancate dalla progettazione e realizzazione di una sezione di attacco acido aggiuntiva (nuovo DV3).

Questa sezione nuova è stata installata nei primi mesi del 2010 e messa a punto, ma i risultati non hanno portato ad un miglioramento quantitativamente significativo

3.4 Nuovo impianto di soccorso

3.4.1 Problematica

Per rispettare i tempi imposti dall'Accordo di Programma nel raggiungimento dell'obiettivo di riduzione dei solidi scaricati in mare e al tempo stesso per garantire la sostenibilità dell'impianto di recupero di CaCl_2 (impianto PASTA), al processo di trattamento è stata data una configurazione che non prevede la possibilità di utilizzo non combinato.

La progettazione di una nuova sezione di attacco acido (DVS), definita di soccorso, permette di svincolarsi dalle problematiche di affidabilità rilevate sugli apparecchi adibiti al recupero del CaCl_2 e garantisce la continuità del servizio primario di distruzione dei fanghi.

3.4.2 Descrizione dell'unità di soccorso

La nuova sezione di attacco acido, definita di soccorso, è stata progettata e realizzata nell'intento di rispettare l'obiettivo esclusivo di distruzione dei fanghi derivanti dal processo di purificazione della salamoia.

La progettazione di un'unità di attacco acido indipendente dalle sezioni esistenti, permette di superare i limiti di affidabilità descritti e al tempo stesso di garantire la continuità del servizio primario di distruzione dei fanghi.

La distruzione dei solidi, principalmente carbonato di calcio CaCO_3 e idrossido di magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$, generati nel processo di depurazione della salamoia sono trasformati in composti solubili, sotto forma di cloruri di calcio e di magnesio mediante l'utilizzo di una soluzione di acido cloridrico.

Esistono due configurazioni dell'impianto:

1/ I fanghi della depurazione salamoia vengono carbonatati, per essere parzialmente trattati nell'impianto Fenice, per la produzione della soluzione di CaCl_2 , e parzialmente trattati nell'impianto di soccorso. Questa fase di carbonatazione è già stata descritta sotto.

2/ I fanghi prodotti nella depurazione salamoia vengono inviati tal quale alla sezione di attacco acido, senza subire il processo di carbonatazione.

In entrambi i casi, l'attacco acido avviene all'interno di un dissolvitore mediante l'aggiunta di una soluzione di acido cloridrico. Nel caso dei fanghi carbonatati, la reazione principale è:



Nel caso dei fanghi tal quale, si aggiunge la reazione:



L'anidride carbonica sviluppata è recuperata nel processo produttivo sodiera.

La soluzione acida uscente dalla sezione di attacco non è recuperata nel processo produttivo ma inviata direttamente allo scarico in mare.

Si riportano di seguito lo schema della sezione di soccorso:

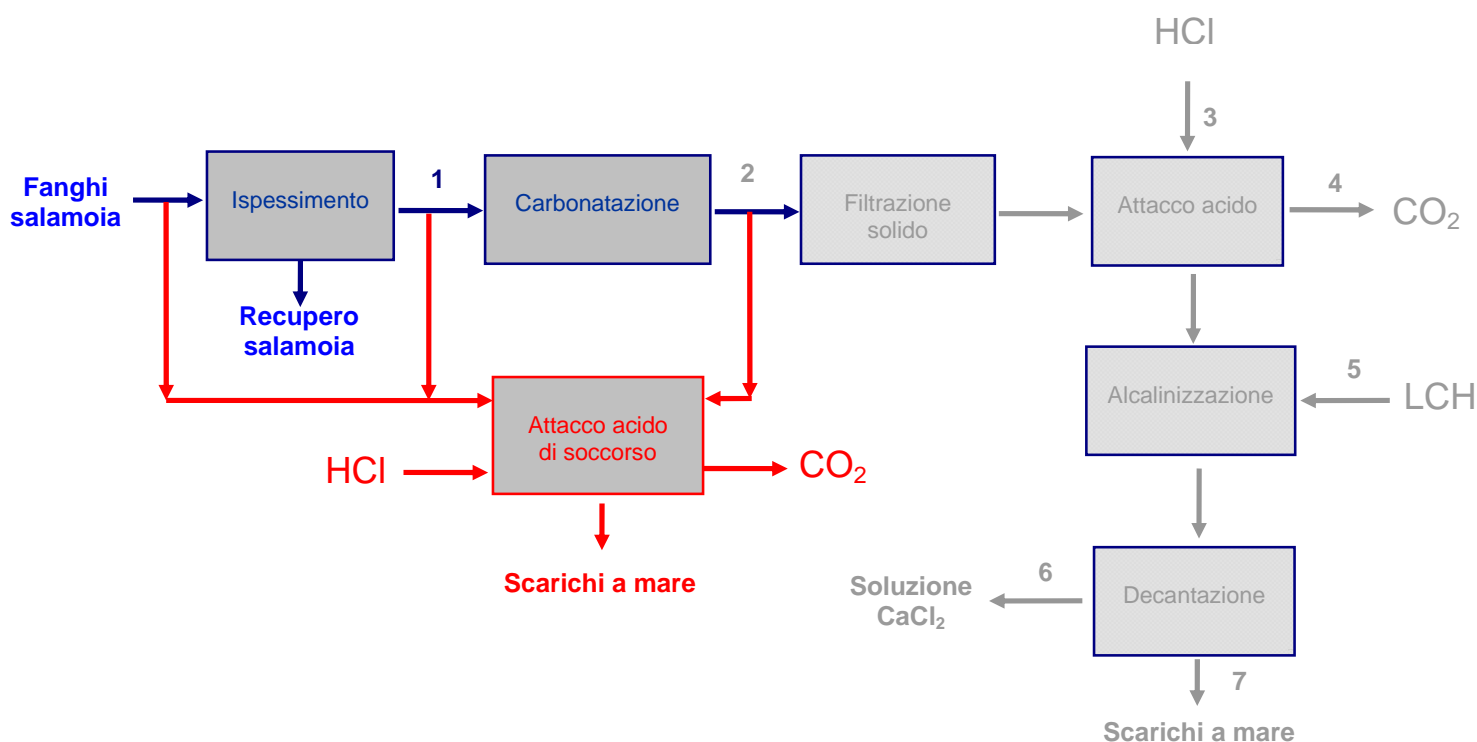


Figura 2- Schema a blocchi dell'unità di soccorso.

3.5 Prestazioni attuali dell'impianto di trattamento fanghi

3.5.1 Premessa

Questo processo di trattamento dei solidi della depurazione salamoia denominato FENICE che permette il recupero del cloruro di calcio è stato sviluppato totalmente nei nostri laboratori Solvay del centro di ricerca di Dombasle (Francia). **Questo processo nuovo e unico al mondo**, è stato industrializzato immediatamente senza passare attraverso una fase pilota per potere rispettare i tempi imposti dall'Accordo di Programma. Di conseguenza, dopo delle prove in laboratorio su volumi di reazione di 1 litro circa sono stati progettati, costruiti e montati degli apparecchi industriali di volume da 25 000 a 50 000 volte più grandi senza passare attraverso uno *step* pilota, che sarebbe richiesto per ogni nuovo processo industriale. Questa tappa permette di simulare su dei volumi intermedi (circa 1000 volte più importanti rispetto al laboratorio) la totalità del processo e di mettere in evidenza dei problemi impossibili da vedere allo stadio di laboratorio. Le prove in laboratorio servono a mettere a punto la parte chimica del processo, mentre lo stadio pilota è utile allo studio idrodinamico e meccanico degli apparecchi e alla verifica dell'affidabilità delle scelte tecniche realizzate. Questa fase di messa a punto pilota può durare diversi anni secondo la difficoltà del processo.

3.5.2 Prestazioni attuali

Attualmente, giugno 2013, sia pure con l'ausilio dell'unità di soccorso ed in conseguenza di tutte le problematiche tecniche sopra evidenziate, l'impianto Fenice consente un risultato inferiore al 60% della sua capacità teorica.

4 MARCIA DEI FORNI A CALCE E QUALITÀ DEL CALCARE DI SAN CARLO

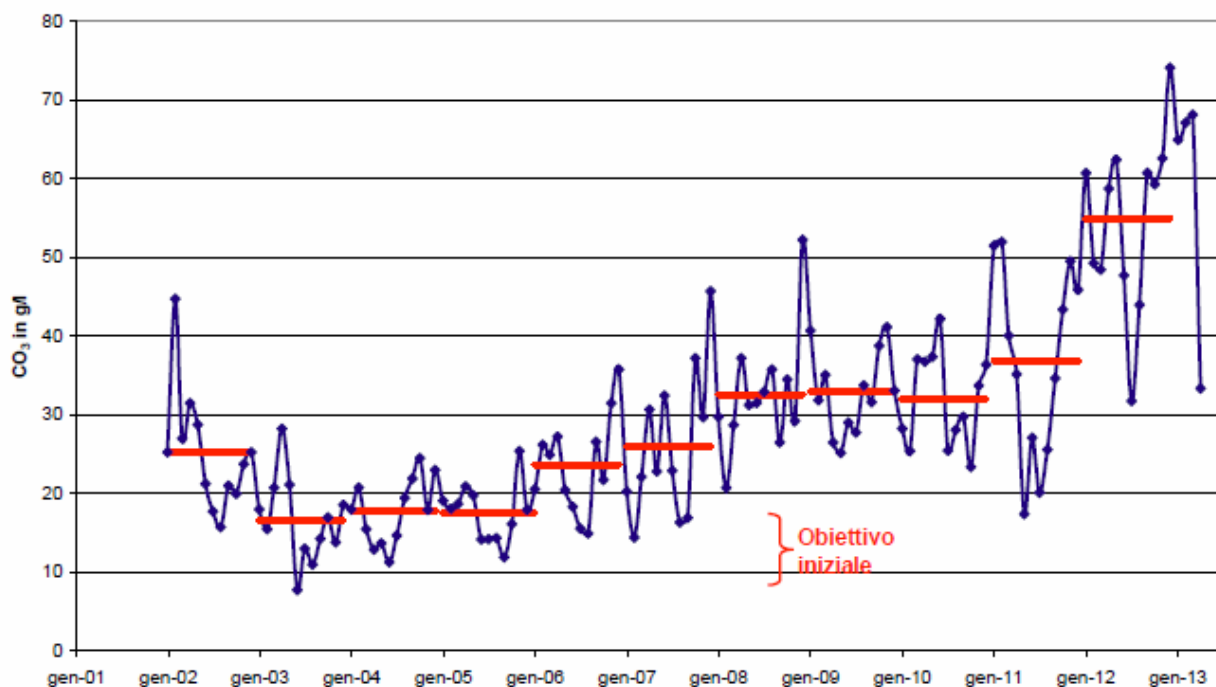
4.1 Obiettivo: abbassamento del titolo in CO_3 nel latte di calce

Il latte di calce prodotto in sodiera contiene sempre una parte di CaCO_3 residuale che proviene dalla cottura incompleta delle pietre di calcare nei forni a calce. Questo CaCO_3 , che si comporta come un composto inerte nel processo di sodiera, si ritrova nel liquido scaricato verso il mare.

Al fine di ridurre la quantità di solidi al mare, è dunque necessario ridurre il contenuto di CO_3 nel latte di calce. Più azioni sono state intraprese per abbassare questo contenuto, sia in cava a San Carlo che in Sodiera al livello della marcia dei forni a calce. I seguenti paragrafi dettagliano queste azioni.

Ad oggi però, il contenuto in CO_3 del latte di calce, contrariamente alle aspettative, è aumentato notevolmente. Nel grafico seguente l'andamento di tale tenore e nei paragrafi successivi le spiegazioni di tale evoluzione.

Evolutione del CO_3 nel latte di calce



Di conseguenza, **anziché ridurre la quantità di solidi verso il mare, questa quantità è stata aumentata con un impatto stimabile >40kt/anno. Di seguito ne riportiamo le cause.**

4.2 Premessa: principio di funzionamento di un forno a calce

4.2.1 Introduzione

Il calcare che serve come materia prima per la produzione della calce è composto in gran parte da carbonato di calcio CaCO_3 . La funzione dei forni a calce di sodiera è la decomposizione termica del carbonato di calcio in ossido di calcio e gas carbonico, secondo la reazione:



Questa reazione produce due composti essenziali per il processo di sodiera:

- Il CaO che serve nel settore distillazione per il recupero dell'ammoniaca. Il CaO è idratato con acqua per formare il latte di calce Ca(OH)_2 , il quale è successivamente inviato al settore distillazione.
- La CO_2 che serve alla carbonatazione nelle colonne di sodiera, e che si ritrova nel prodotto finale, il carbonato di sodio Na_2CO_3 .

E' importante notare che tutto il carbonato di calcio non è decomposto nel processo e che la calce prodotta contiene sempre un percentuale di CaCO_3 , da cui hanno origine i così detti "malcotti". Questi "malcotti" sono vagliati dopo l'idratazione della calce e successivamente ricaricati nei forni. La parte fine di tali "malcotti" (di granulometria sabbiosa) che attraversa il vaglio si ritrova però nel latte di calce, e questo CaCO_3 , che non ha azione chimica nel processo, si comporta come un composto inerte e si ritrova come solido scaricato verso il mare.

D'altra parte, gli altri composti chimici del calcare naturale, come il carbonato di magnesio MgCO_3 , gli ossidi di ferro Fe_2O_3 e di alluminio Al_2O_3 , o il solfato di calcio CaSO_4 , sono inerti dal punto di vista del processo di sodiera, e attraversano il processo per essere infine scaricati al mare, sotto forma di particelle solide mescolate al liquido di processo.

Per la maggiore parte delle industrie produttrici di calce, il gas carbonico è scaricato all'atmosfera, e solo la qualità della calce è presa in considerazione. In sodiera però, la qualità del gas (titolo in CO_2) è molto importante per garantire un buon rendimento del processo di carbonatazione e precipitazione del bicarbonato, mentre la qualità della calce ha un'importanza relativa. A Rosignano, la problematica della quantità di solidi scaricati a mare impone di gestire il processo con un doppio obiettivo, quello di ridurre la proporzione di "malcotti" nella calce, cioè la quantità residuale di CaCO_3 non decomposto, e quello di avere un gas con caratteristiche idonee per essere utilizzato in sodiera.

4.2.2 Principi di funzionamento dei forni a calce di sodiera

La decomposizione termica del CaCO_3 avviene a temperature oltre i 900°C : per questa ragione una delle principali materie prime del processo produttivo è il coke o l'antracite, che è mescolato con la pietra ed è bruciato con dell'aria in circolazione attraverso il letto solido.

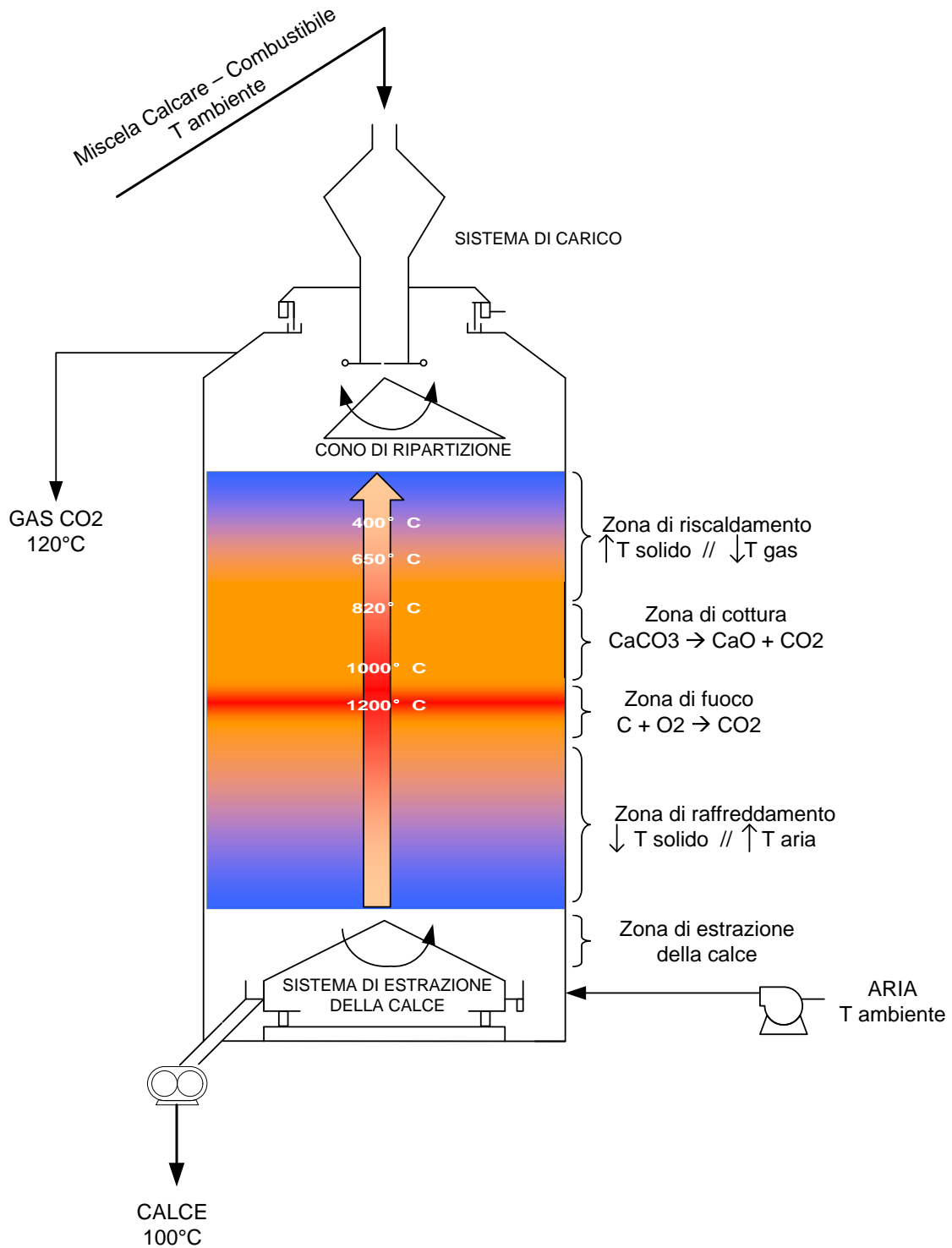
La calcinazione del calcare produce CO_2 ; la reazione del coke, o dell'antracite, produce CO_2 , ma anche CO.

La qualità del gas ottenuto, che risulta dalla miscela di questi due gas nel forno, dipende dal contenuto in carbonio del coke o dell'antracite, dalla quantità di aria soffiata attraverso il forno, dal rendimento termico del forno e dalla quantità di CO formato dalle reazioni incomplete di ossidazione.

La tecnologia più adatta per questo processo è quella dei forni verticali a controcorrente. In questo tipo di forni, una miscela di calcare e di coke-antracite è caricato dall'alto, l'aria viene soffiata dal basso. I gas sono recuperati in alto, dopo essere stati raffreddati dal calcare appena caricato, mentre la calce è estratta dal basso, dopo avere riscaldato l'aria. La parte centrale del forno costituisce la zona di fuoco, dove le temperature sono le più alte. Il forno rimane sempre pieno di pietre e di calce. Il tempo di soggiorno della pietra dentro il forno è di circa due giorni.

Lo schema di seguito rappresenta questo principio di marcia.

SCHEMA DI PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO DI UN FORNO A CALCE VERTICALE A CONTROCORRENTE



4.2.3 Parametri che influenzano la marcia dei forni.

Il buon funzionamento dei forni dipende da alcuni parametri delle materie prime, solo in parte controllabili. Questi parametri sono i seguenti:

- La composizione chimica del calcare, che dipende unicamente dalla qualità del giacimento, nel nostro caso la cava di San Carlo. Le impurezze naturali degradano la marcia: per esempio il carbonato di magnesio $MgCO_3$ peggiora il rendimento termico, essendo decomposto in MgO , senza però essere utile nel settore distillazione; l'ossido di silicio SiO_2 può creare con il CaO composti che non sono reattivi per la distillazione, aumentando quindi il bisogno di calce per il processo.
- La granulometria del calcare: per la calcinazione, un calcare molto fine sarebbe l'ideale, essendo rapido a reagire a temperatura più bassa. Però la necessità di fare passare l'aria attraverso il letto di pietra limita la possibilità di usare granulometrie troppo fini, che creerebbero una perdita di carico insostenibile. Un fattore importante per una cottura omogenea è quella di avere una ripartizione granulometrica molta stretta, cioè la differenza di taglia fra le pietre le più grandi e le più piccole deve essere la più piccola possibile, affinché siano tutte cotte nella stesa maniera.
- La granulometria delle materie prime coke-antracite: anche questa deve essere la più stretta possibile e la presenza di particelle fini deve teoricamente essere assolutamente limitata, perché queste particelle percolano attraverso le pietre di calcare verso la base del forno, creando una zona di fuoco allargata che perturba la marcia.
- Gli indici Micum delle materie prime coke-antracite per caratterizzare la sua tendenza a essere frantumato dalle movimentazioni logistiche e/o schiacciato dal peso delle pietre nel forno. Per impedire la presenza di fini nei forni, la durezza del materiale deve essere la più alta possibile.
- Il potere riduttore del coke e dell'antracite, cioè la sua tendenza a favorire la creazione di CO a alta temperatura.
- La loro composizione chimica: umidità, materie volatili, ceneri, zolfo, potere calorifico, ecc.

I fenomeni che avvengono nel forno non sono ancora ben conosciuti da un punto di vista scientifico. Di conseguenza, la conduzione rimane per una buona parte un'arte basata sull'esperienza e l'osservazione quotidiana del comportamento del forno. Tutti i forni, pur essendo costruiti in modo simile, non reagiscono sempre nella stessa maniera a un cambio di parametri.

Per la conduzione, i mezzi di regolazione sono:

- L'indice, cioè la proporzione di coke o antracite rispetto alla quantità di calcare.
- La portata d'aria soffiata alla base del forno. L'aria è il fattore limitante per la reazione del coke o dell'antracite: la posizione della zona di fuoco nel forno dipende dunque direttamente della portata di ossigeno.
- La marcia del forno, cioè la sua produzione giornaliera. Questa è fissata dalla velocità del sistema di estrazione della calce in basso, la quale dipende direttamente dal bisogno della sodiera.

Per seguire il funzionamento, abbiamo a disposizione:

- Le temperature del gas in alto e della calce al basso del forno.

- La composizione del gas.
- La pressione alla base del forno.
- La quantità di “malcotti” (conosciuta solo per l’insieme dei forni).

4.2.4 Indizi di “disfunzionamento” dei forni

Il principale indizio di “disfunzionamento” è la larghezza della zona di fuoco, ben visibile quando le temperature in alto e in basso sono tutte e due alte. Questo indizio traduce la mancanza di coke-antracite, un carico troppo alto (cioè una marcia forzata), un problema più generale di qualità delle materie prime coke-antracite (granulometria per esempio) e/o di calcare (qualità non ottimale).

La composizione del gas permette di analizzare la qualità e l’omogeneità della calcinazione: proporzione di CO₂, di CO e di O₂ rimanente.

La pressione alta nel fondo del forno traduce direttamente un problema di granulometria o la tendenza della pietra di calce alla decrepitazione, dunque dà indicazione sulla qualità della materia prima calcarea.

4.3 Problematiche legate al calcare

4.3.1 “Crisi” dei forni a calce

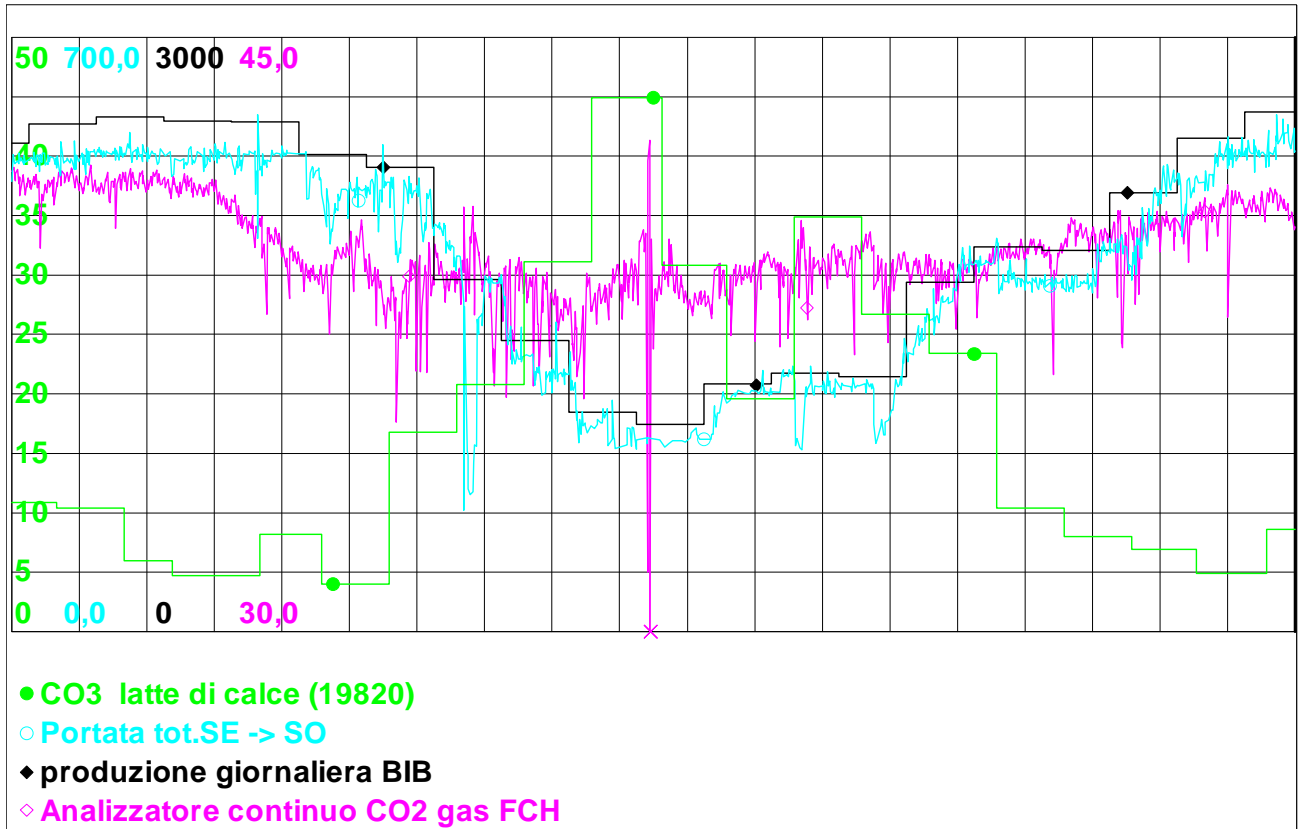
4.3.1.1 Descrizione generale delle crisi

Partendo dal principio di funzionamento spiegato qui sopra, è necessario condurre i forni con il massimo di stabilità, come avviene per tanti processi chimici. Purtroppo ci sono numerosi parametri, che possono alterare la buona marcia e il rendimento degli apparecchi. Per esempio, le precipitazioni meteorologiche hanno un effetto negativo sulla marcia dei forni, provocato dall’acqua sul pietrisco e dalla formazione di agglomerati che ostruiscono il passaggio dell’aria.

Tra le controindicazioni più importanti per il buon funzionamento dei forni a calce, possiamo citare un fenomeno ricorrente così detto “crisi dei forni”. Questo fenomeno è conosciuto a Rosignano da tempo, ma la situazione è peggiorata in questi ultimi anni, nonostante i nostri sforzi.

Una “crisi” si caratterizza da un aumento delle perdite di carico nel forno, da una degradazione della qualità del gas prodotto, dall’obbligo di ridurre la marcia del forno per mantenere delle temperature di calce sotto il loro limite massimo e ha come risultato una cattiva cottura della pietra e un aumento del contenuto di “malcotti” nella calce. Poi questi “malcotti” aumentano la quantità di CO₃ nel latte di calce, che alla fine, essendo usato nel settore Distillazione per il recupero dell’ammoniaca, aumenta la quantità di solidi contenuti nel liquido DS, che costituisce la maggiore parte dei solidi sospesi scaricati in mare.

Il grafico qui sotto permette di visualizzare un esempio di questo fenomeno, accaduto nel mese di aprile 2008: la marcia della sodiera è rappresentata dalle curve blu (consumo di salamoia) e nera (produzione totale di bicarbonato nel settore Colonne); il contenuto di CO₃ del latte di calce è rappresentato dalla curva verde, la qualità del gas CO₂ prodotto dalla curva rosa.



4.3.1.2 Qualità del calcare e crisi

La causa principale di questo fenomeno di “crisi” può essere attribuita alla cattiva qualità media del giacimento calcareo della cava di San Carlo. Oltre la composizione chimica, le principali caratteristiche del calcare usato nei forni a calce sono la granulometria e la sua tendenza, o meno, alla decrepitazione durante la cottura. Questa tendenza è strettamente legata alla struttura cristallina del calcare e trova origine nelle condizioni geologiche di formazione del giacimento.

Per caratterizzare la tendenza alla decrepitazione di un calcare, o “farinosità”, la cava di San Carlo usa un test di cottura (test di Smidth), il cui risultato permette di qualificare, a seguito della granulometria del prodotto calcinato, il materiale corrispondente in:

- Un calcare di buona qualità (definito col colore azzurro),
- Un calcare di qualità intermedia (colore giallo),
- Un calcare di cattiva qualità (colore rosso).

Lo stabilimento di Rosignano è approvvigionato con una miscela di queste qualità di calcare, per permettere una coltivazione sostenibile del giacimento. L'esperienza della sodiera dimostra che la proporzione di calcare così detto "rosso" non deve superare il 10-15%, e la proporzione totale di calcare farinoso (cioè il totale "giallo" più "rosso") non deve superare il 40-50% per poter mantenere un buon funzionamento dei forni.

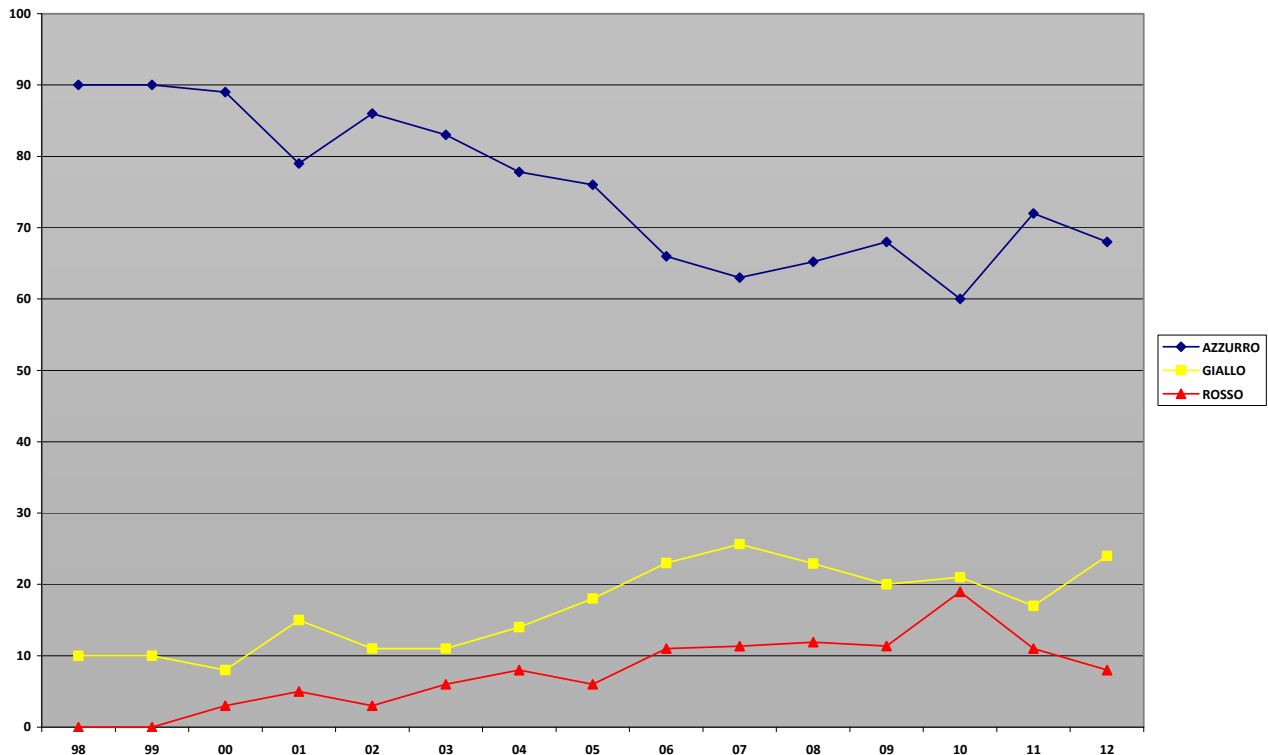
Chiaramente, la situazione ideale sarebbe quella di poter alimentare i forni a calce soltanto con del calcare "azzurro". Questo però non risulta possibile (vedere paragrafi successivi).

4.3.2 Giacimento di San Carlo

4.3.2.1 Evoluzione della qualità del calcare estratto dal giacimento di San Carlo

Le condizioni di formazione del giacimento di roccia calcarea della cava di San Carlo hanno comportato un episodio di metamorfismo, il quale ha portato ad una modifica della struttura cristallina del carbonato di calcio, componente al 98% della roccia calcarea coltivata. Questa modifica, che si traduce in una struttura cristallina di resistenza meccanica più debole, non si manifesta in modo omogeneo nel giacimento. Di conseguenza, non c'è una costanza della qualità della pietra. L'evoluzione della qualità media del calcare abbattuto dal 1998 è chiaramente visibile sul grafico riportato qui di seguito.

Le proporzioni di calcare farinoso, cioè classificato "giallo" o "rosso", sono chiaramente in aumento. Per ragioni di politica industriale di autorizzazione allo sfruttamento della cava e di fattibilità tecnica, non è possibile la coltivazione selettiva del giacimento, estraendo solo la parte del calcare classificato "azzurro"; il calcare farinoso deve per forza essere consumato dallo stabilimento (anche se una piccolissima parte viene venduta). **Di conseguenza, il peggioramento della qualità media del calcare ha un impatto diretto sulla marcia dei forni a calce, che corrisponde come già detto sopra ad un aumento della quantità di solidi scaricati verso il mare.**



4.3.2.2 Azioni intraprese per mantenere un livello accettabile dei parametri di marcia.

Lo stabilimento di Rosignano è dunque stato costretto ad utilizzare questi ultimi anni quantità sempre più importanti di calcare di qualità scadente. Solo per piccoli periodi si è potuto utilizzare prevalentemente del calcare azzurro di buona qualità, con effetti significativi sull'andamento dei forni a calce. Tuttavia questa gestione non è sostenibile dal piano di utilizzo della cava di San Carlo.

Dalla fine del 2008 sono state introdotte in cava nuove regole per la gestione delle miscele di calcare, nell'obiettivo di migliorarne l'omogeneità. Si è trattato di gestire le movimentazioni dei mezzi e l'alimentazione della preparazione meccanica in funzione delle qualità del calcare, e non più solamente secondo le esigenze di sfruttamento del giacimento. Ciò comporta un aggravio dei costi di carico-trasporto in cava, ma evita di concentrare nel tempo il calcare farinoso, assicurando la sua diluizione nel calcare idoneo.

Nel 2009 è stato introdotto un ulteriore fattore di discriminazione del calcare "farinoso", facendo una differenziazione fra due qualità di calcare rosso: il calcare "rosso soft" e il calcare "rosso franco" (colori sempre legati al test di Smidth). Al di là dell'ulteriore complicazione della gestione della cava, questo permette di affinare la qualità delle miscele mandate verso lo stabilimento, in parallelo ad un consumo più sostenibile della materia prima.

Dal 2009, i livelli di produzione della sodiera sono relativamente bassi, per causa della crisi economica internazionale e del mercato italiano di carbonato di sodio. Ciò ci ha permesso di consumare le miscele corrispondenti all'abbattuto in cava. Rimane però l'incertezza dell'andamento dei forni con le miscele attuali a marcia più alta.

4.3.2.3 Studio di caratterizzazione del giacimento

La caratterizzazione del calcare, essendo praticata su campioni di qualche centinaio di grammi, non può rappresentare il calcare abbattuto se non con una grossolana approssimazione. D'altra parte, i diversi episodi geologici hanno portato a dover comporre con una ripartizione molto aleatoria e variabile delle diverse qualità di calcare nel giacimento. Nelle zone di utilizzo della cava, e soprattutto nella totalità delle concessioni, non esistono aree contenenti solo calcare di buona qualità.

Negli anni 90, dopo una serie di crisi paralizzanti, è stata realizzata una mappa di qualità del giacimento, usando come riferimento il test di Smidth. Questo test consiste nel prelevare un campione di calcare, cuocerlo in laboratorio simulando le condizioni di cottura in un forno a calce ed osservare il suo comportamento a fine cottura (farinosità del prodotto e residuo inerte). Questa mappa ci ha aiutato per anni ad individuare più precisamente e con anticipo i luoghi di abbattimento per assicurare una miscela di calcare idonea per la marcia dei forni a calce.

Però, dopo diversi anni di utilizzo con buoni risultati, questa tecnica si è dimostrata essere sempre meno affidabile. Con l'avanzamento dei fronti di cava e lo sfruttamento più in profondità del giacimento, essa ha mostrato notevole discrepanza tra le previsioni ottenute dal modello elaborato negli anni 90 e la realtà, al punto da farci ritenere che attualmente il modello usato non sia sufficientemente attendibile.

Nel 2007 e 2008 è stata fatta una prova per sostituire il test di Smidth da quello di Rihn, test sviluppato dall'Università di Bologna. Questo test, semplice e rapido, sollecitando i campioni in modo dinamico, permette di analizzare un maggior numero di campioni, ma presenta una grande dispersione dei risultati. Questo fu all'origine nel 2008 di problemi di sfruttamento della cava e di valutazione poco affidabile delle qualità del calcare abbattuto, con impatto sulle miscele mandate verso lo stabilimento. Alla fine è stata presa la decisione di tornare al test di Smidth, che sembra caratterizzare la qualità della pietra in un modo più macroscopico, e in tale senso, più completa e affidabile.

Su base di queste considerazioni è stato deciso di intraprendere un nuovo studio di caratterizzazione geologica della cava, studio impegnativo sia dal punto di vista finanziario che del tempo necessario alla sua realizzazione. I risultati ci dovranno permettere di individuare meglio la distribuzione delle diverse tipologie di calcare e di operare meglio la selezione delle qualità più idonee per il funzionamento dei forni a calce.

Dopo aver preso diversi contatti con alcune università, per utilizzare le migliori conoscenze scientifiche disponibili, è iniziato a Gennaio 2010 uno studio dall'**Università di Pisa – Dipartimento di scienze della Terra**. I risultati di questo studio –si sono avuti all'inizio 2011.

Tale studio ci consente già di evidenziare che:

- *Le differenze fra qualità non sono da imputare al chimismo del materiale.*
- *La qualità del materiale sembra invece legata alla microstruttura, in particolare alla granulometria (nota: granulometria intesa come struttura cristallina, non come granulometria della roccia frantumata)*
- *Il rilevamento geologico ha poi messo in evidenza una notevole varietà di marmi.*
- *Le analisi microstrutturali hanno evidenziato che all'interno dei marmi la distribuzione delle tessiture a grana grossa e a grana sottile, che spiega il comportamento farinoso della roccia, è complicata ed apparentemente irregolare.*

Tutto ciò conferma la nostra conoscenza del giacimento. **Ci indica che la situazione attuale di peggioramento delle qualità abbattute non risulta essere eccezionale, ma deve essere considerata come la norma per gli anni a venire, con l'approfondimento della cava.** Ciò determina un contributo purtroppo determinante al mancato raggiungimento delle 60 kt/anno di solidi sospesi.

La mappatura del giacimento fatta dall'Università di Pisa può quindi migliorare la sua conoscenza, ma non potrà in nessun modo cancellare le problematiche già evidenziate nei paragrafi precedenti relativamente alla marcia dei forni e alla quantità di solidi al mare. Nella zona di utilizzo della cava e soprattutto nella totalità della concezione, non esistono aree contenenti solo calcare di buona qualità, che è generalmente mescolato con il calcare scadente.

4.3.3 Gestione delle qualità del calcare

La materia prima "calcare" è gestita in cava e nello stabilimento come una "comodities", cioè come un materiale di grande volume e di costo relativamente basso (tutto questo relativamente ai prodotti così detti "specialità" che presentano costi più alti e quantità più basse, generalmente prodotti industriali piuttosto che materie prime). Di conseguenza, le gestioni in cava e nello stabilimento, pur essendo adatte alla gestione quantitativa, non lo sono in merito alle diverse qualità di pietra.

Quando una crisi appare, un modo di tornare verso un funzionamento soddisfacente dei forni è di aumentare la proporzione di calcare "azzurro" nella miscela di calcare. Occorre in questi casi particolari reagire il più velocemente possibile ai primi sintomi di una crisi dovuta alla qualità del calcare, avendo la possibilità di spedire direttamente dalla cava un calcare idoneo e di avere evidenziato nello stock di calcare giacente in stabilimento diverse qualità di miscela.

Purtroppo non è possibile per i motivi di gestione di cui sopra: le difficoltà gestionali fra cava, catena di trasporto e di stock/uso nello stabilimento non permettono di reagire per il meglio in caso di crisi. Comunque, gli effetti attesi per la problematica dei solidi a mare rimarrebbero momentanei: il calcare estratto dalla cava deve in ogni caso essere consumato dallo stabilimento prima o poi.

4.3.4 Granulometria del calcare

Come indicato precedentemente, la granulometria del calcare caricato nei forni è un parametro importantissimo per un buon funzionamento del processo.

Dal 2003 al 2006 sono stati realizzati diversi investimenti impegnativi allo scopo di stabilizzare e di migliorare la granulometria:

- Modifiche al livello della preparazione meccanica in cava per diminuire l'ampiezza della ripartizione granulometrica del calcare. Il risultato in termine di granulometria è stato raggiunto.
- Modifiche della logistica di approvvigionamento del calcare dalla cava verso lo stabilimento (nuovo silo in cava e nuovo percorso ferroviario al posto dell'utilizzo parziale della teleferica), per diminuire l'impatto negativo sulla granulometria del calcare.

Dal momento in cui abbiamo realizzato la granulometria volutamente più omogenea, c'è stato immediatamente una crisi notevole dei forni che non fu legata alla qualità ma alla granulometria: ci ha costretto ad agire sui parametri di marcia degli apparecchi della cava utilizzati nella fase di preparazione meccanica, modificando i parametri dei frantumatori e i vagli. In particolare, possiamo citare l'aumento progressivo della sfasatura dei due assi del frantumatore secondario ed alcune modifiche sulle aperture del vaglio secondario in modo da ridurre il tasso di frantumazione e di aumentare la parte dei fini spurgati in cava.

L'obbiettivo finale ricercato è di mantenere costantemente una granulometria del calcare idonea per il processo, anche se la pietra subisce ulteriori degradazioni dovute alla manipolazione e al trasporto dalla cava fino ai forni a calce. Va detto però che queste modifiche non sono state semplici da implementare perché è stato necessario realizzare diversi arresti dell'impianto con dei costi aggiuntivi. D'altra parte, anche se i processi di frantumazione e di vagliatura sono controllati e prevedibili, il risultato di ogni singolo cambiamento va convalidato da una fase di misura e di test per assicurarsi della sua efficienza.

Nel Gennaio 2009 sono state fatte le ultime modifiche in questo processo di miglioramento continuo della granulometria del calcare per i forni. E' stato studiato insieme alla casa costruttrice la modifica del design degli alberi del frantumatore secondario, sempre con l'obbiettivo di ridurre il tasso di frantumazione e, ulteriormente, la produzione di fini.

A oggi la granulometria viene controllata attentamente all'uscita di cava, come parametro di fornitura della materia prima. Il calcare è vagliato di nuovo prima di essere caricato nei forni a calce, per spurgare la percentuale di fine creato dalla logistica di approvvigionamento. Vista l'importanza della granulometrica del calcare sul buon funzionamento del processo, nel Marzo 2009 è stata realizzata una campagna di analisi (campionamento e misura a mano) della granulometria al punto di carico, con gli obbiettivi di assicurarsi che la misura in cava corrisponda bene alla granulometria del calcare caricato e di provare a individuare l'impatto della granulometria sul funzionamento dei forni.

Dopo alcuni risultati incoraggianti, la campagna di misura fu interrotta installare passando ad un sistema di misura di immagine in continuo, misura già attiva in cava.

Rimane comunque il fatto che la sodiera dovrà consumare il calcare proveniente dalla cava, cioè consumare un calcare di granulometria variabile e larga. Il fatto di evidenziare l'impatto della variabilità della granulometria sull'andamento dei forni non presuppone una soluzione soddisfacente per ciò che riguarda i solidi scaricati in mare.

4.4 Problematiche legate alle materie prime coke-antracite

4.4.1 Aumento della quantità di coke - antracite

Dal 2003, la quantità di coke-antracite alimentata nella miscela calcare/coke-antracite dei forni è stata aumentata, per diminuire la parte di malcotti (pietre di calcare che escono non completamente cotte dai forni a calce).

Questo provoca un aumento del consumo di coke-antracite che ha un impatto economico notevole, e contribuisce a aumentare il titolo in CO del gas dei forni, con un impatto negativo sul rendimento dell'impianto e presenta inoltre anche un inconveniente per l'igiene del lavoro.

4.4.2 Marcia parziale ad antracite

La materia prima che corrisponde al meglio alle esigenze del processo di sodiera è il coke siderurgico. Questa qualità di coke ha dei vantaggi fra cui l'alta percentuale di carbonio, il basso livello di materie volatili e di zolfo, la granulometria calibrata idonea disponibile sul mercato e la resistenza all'attrito, caratterizzata dagli indici Micum 10 e Micum 40.

Dal 2007, a causa della situazione generale del mercato delle materie prime e dell'energia, abbiamo avuto difficoltà per acquistare questo tipo di coke in quantità, a prezzo economicamente sostenibile, e siamo stati obbligati a fare funzionare la metà dei forni con dell'antracite. L'antracite però peggiora il processo, perché contiene più materie volatili, e soprattutto ha dei cattivi indici Micum, che hanno come risultato un prodotto molto fine al livello del carico dei forni. Di conseguenza, la zona di fuoco dei forni è allargata, fenomeno che peggiora il rendimento termico globale dei forni, degrada la qualità dei gas CO₂ utilizzato in sodiera, e peggiora l'uniformità della cottura delle pietre di calcare. Quest'ultimo parametro non aiuta a ridurre il contenuto di CO₃ nella calce.

4.4.3 Prospettive per le materie prime coke - antracite

Il mercato del coke e dell'antracite idonei per il processo sodiera è un mercato mondiale molto volatile; l'antracite è un materiale che costa significativamente meno del coke. Inoltre, il costo di queste materie prime per i forni a calce rappresenta una proporzione non trascurabile del prezzo di costo della soda. In questo contesto generale, gran parte delle sodiere sono passate progressivamente a un uso dell'antracite, in proporzione variabile secondo le possibilità di approvvigionamento e le caratteristiche tecniche degli impianti. Qualche sodiera, anche nel gruppo Solvay, è arrivata a sostituire completamente il coke siderurgico con l'antracite.

Nel contesto di concorrenza generale in cui si trova, non è immaginabile che la sodiera di Rosignano rimanga indietro su questo argomento, e stiamo facendo sforzi per aumentare la proporzione di antracite, per ora dell'ordine di grandezza del 50%, altrimenti perderemo competitività sia all'esterno, sia all'interno del ns Gruppo.

Da incontri con altri consumatori di coke e di antracite, abbiamo concluso che siamo confrontati alla necessità di tornare verso un aumento dei controlli sui parametri delle materie prime acquistate. Oltre ai

parametri ovvi come per esempio il potere calorifico e la produzione di cenere, i parametri che dobbiamo seguire sono la granulometria e la tendenza alla creazione di fini derivanti dalla logistica.

Questa problematica di granulometria è simile a quella riguardante il calcare e seguirà lo stesso percorso, con un'eventuale sistema di misura in linea. In ogni caso, anche se i risultati saranno interessanti da un punto di vista teorico per piccoli aggiustamenti nella conduzione, non saremo in grado di influenzare la qualità media delle materie prime disponibili sul mercato, e subiremo le loro conseguenze.

Siffatta evoluzione del mercato delle materie prime per i nostri forni a calce non era prevedibile al momento della sottoscrizione dell'AdP, nel 2003.

4.5 Problematiche legate alla tecnologia

4.5.1 Modernizzazione dei forni

Dal 2005 è in corso la modernizzazione del sistema di carico dei forni esistenti, cioè la sostituzione del sistema tradizionale tipo “cono Hanon” con un sistema tipo “Eberhardt” (dal nome della ditta fornitrice tedesca). Il sistema Eberhardt, o tecnologie similari, si caratterizza per la ripartizione della miscela per via di un vibratore girante in testa al forno, mentre il sistema tradizionale è costituito da un cono a forma di chiocciola che ripartisce ogni carica in maniera discontinua da una parte o dall'altra del forno. Il miglioramento della distribuzione con il sistema Eberhardt consente una ripartizione dei gradienti termici più omogenea ed impedisce la creazione di punti caldi che possono dare origine ad una sovra cottura di parte del calcare, formando i cosiddetti bruciati che rendono difficoltoso il passaggio dell'aria e dei gas attraverso il letto solido. Tale sistema di carico permette di ottenere una cottura omogenea delle pietre di calcare e dunque una calce di qualità migliore, sia al livello della reattività, parametro importante per il processo di idratazione per produrre il latte di calce utilizzato nel processo, che per il contenuto in CO₃ della pietra.

Ad oggi, 3 forni sono stati modificati con questo nuovo sistema di carico (i numeri 3, 5 e 10), su un totale di 13 forni esistenti.

E' importante sottolineare che la necessità di attrezzare i forni con un nuovo sistema di carico è funzione anche dell'impatto finanziario che tale modifica comporta (circa 1.2M€ per forno a cui dobbiamo aggiungere circa 1M€ per il rifacimento del refrattario). Questo investimento non può essere considerato essenziale per la vita dell'impianto, anche se il sistema Eberhardt consente un risparmio sulla materia prima coke o antracite.

La situazione economica attuale ci ha costretto a fermare questo piano di modernizzazione dei forni a calce. A breve, nell'ottica di mantenere la capacità produttiva, la priorità sarà quella di ripristinare le camicie refrattarie di questi forni. Tuttavia non potremo sicuramente finanziare il rinnovo completo del sistema di carico Eberhardt.

La modernizzazione dei sistemi di carico deve dunque essere considerata come una soluzione non determinante ai fini del raggiungimento degli obiettivi dell'AdP, anche se produce un miglioramento minimo in termini di risparmio energetico.

4.5.2 13° forno

Tenuto conto della necessità di proseguire un programma di rivestimento dei forni, (alcuni sono a fine ciclo), e dell'allungamento dei tempi di realizzazione di queste operazioni tese a modificare il sistema di carico con il sistema tipo Eberhardt, abbiamo deciso nel 2007 la messa in marcia di un tredicesimo forno. Questa realizzazione doveva permettere in linea teorica a partire dall'accensione di questo forno dal primo trimestre del 2009, di avere sempre dodici forni in marcia.

La conseguenza diretta doveva essere la riduzione della marcia specifica di ogni forno (se ipotizziamo una marcia globale della sodiera costante), riduzione che facilita la conduzione dei forni e riduce le conseguenze delle crisi e degli scarti teorici.

Chiaramente, questo investimento di circa 1.6M€ci doveva portare anche un vantaggio al livello delle quantità di solidi sospesi scarichi verso il mare.

Purtroppo, questo 13° forno , fino ad oggi, non è mai stato acceso, a causa del contesto economico generale: la sua costruzione è coincisa con il momento in cui la sodiera ha dovuto abbassare drasticamente la sua marcia (inizio del 2009).

4.5.3 Aumento dell'altezza utile dei forni

Uno dei fattori limitanti la capacità individuale dei forni e la facilità di conduzione del forno è l'altezza utile del forno (cioè l'altezza totale del letto di pietre/coke/calce dentro il forno). Di conseguenza, un'idea sarebbe di modificare i forni in modo di aumentare quest'altezza utile: approfittando dei futuri rivestimenti, forno dopo forno, si potrebbe pensare a rialzare la struttura e di conseguenza l'altezza utile dei forni.

Una valutazione fu fatta nel 2009 per valutare l'opportunità di questa modifica, la quale non risulta fattibile semplicemente, a causa:

- Del sistema di carico in serie, tutti i trasportatori devono essere alla stessa quota. Per fare un forno solo, bisogna introdurre un sistema dedicato (nuovo elevatore), e deve per forza essere considerato l'ultimo forno della batteria, e così via per rialzare tutta una batteria.
- Della posizione in zona sismica, non possiamo modificare le strutture attuali, specialmente aumentando la loro altezza e aggiungendo pesi, senza modifiche sostanziali.
- Del planning di rifacimento dei refrattari, il tempo per finire il lavoro sarebbe lungo (circa 20 anni per fare tutti i forni). Non potremmo dunque trarre un beneficio a breve termine di questo lavoro, molto impegnativo finanziariamente.

L'altra soluzione per migliorare questo punto debole dei forni della sodiera di Rosignano sarebbe quella di ricostruire interamente una batteria di forno indipendente dalla struttura attuale. Questa soluzione rappresenterebbe un impegno economico enorme per la società, senza beneficio economico diretto, che chiaramente non è perseguibile.

Di conseguenza l'idea è stata abbandonata.

4.5.4 Carico a strati alternati

Il principio del carico a strati alternati è di evidenziare 2 granulometrie di calcare diverse, vagliando il calcare prima del carico, per poi caricare il forno facendo uno strato con calcare di una granulometria con un indice di coke-antracite adatto, seguito da uno strato caratterizzato da un'altra granulometria con un indice diverso. Gli spessori degli strati dipendono dalle granulometrie scelte, ma sono dell'ordine del metro, e i due indici di coke-antracite sono modificati in funzione del funzionamento del forno.

Il vantaggio di questo metodo di carico è il miglioramento della strettezza della ripartizione granulometrica nello strato considerato. Questo corrisponde ad un miglioramento dell'omogeneità della cottura delle pietre, che migliora la qualità globale della calce prodotta. D'altra parte, permette anche di sfruttare meglio il giacimento di calcare perché permette di allargare lo spettro granulometrico spedito verso lo stabilimento. La regolazione dell'indice a strato consente inoltre una riduzione del consumo specifico delle materie prime. Dal punto di vista dei solidi al mare, possiamo pensare che questo miglioramento ci potrebbe aiutare a diminuire mediamente il tenore in CO₃ della calce (però rimane un'ipotesi da confermare).

Resta tuttavia l'incognita che questa modalità di carico sia attuabile con la qualità di calcare presente a Rosignano. Le crisi dei forni descritte in precedenza potrebbero essere molto più critiche con questo sistema di distribuzione del calcare.

Nel 2009 è stato valutato la fattibilità di questa modifica. Contrariamente ad altre sodiere del Gruppo, le modifiche da implementare sono molto rilevanti: non bastano le tramogge esistenti ed il sistema di preparazione delle cariche non è adatto.

Per realizzare questa modifica, bisogna dunque aggiungere delle tramogge (o dividere le tramogge esistenti, ma creando così limitazioni nel margine di sicurezza per la marcia dell'impianto), modificare parzialmente il sistema di preparazione delle cariche, modificare i vagli per poter ottenere le 2 granulometrie di calcare e riprogettare *ex novo* l'automatizzazione.

Per lo stesso motivo dell'argomento precedente (zona sismica), il lavoro richiede modifiche significative da fare alle strutture esistenti e quindi risulta di lunga durata e molto oneroso.

Anche questa soluzione, fra l'altro molto costosa, è stata abbandonata, visto i risultati negativi ottenuti in altri siti Solvay sul corretto funzionamento dei forni, rispetto alle attese basate su studi pilota.

4.5.5 Advanced Process Control e miglioramento della conduzione

Essendo un settore storico della sodiera, e nonostante le continue modifiche e modernizzazioni nel settore, i forni a calce sono ancora perfettibili per ciò che riguarda l'acquisizione dei parametri di

marcia e la loro gestione. Per esempio, nel 2009 è stata fatta la modifica delle bilance utilizzate per pesare precisamente il calcare e il coke-antracite caricati nei forni.

Nel periodo 2010-2012 sono previsti i seguenti investimenti (solo per la parte elettrica strumentale e sistemi DCS):

- Spostamento della sala controllo dalla zona “alto FCH” alla zona “basso FCH”, nell’obiettivo di ottimizzare la sicurezza.
- Spostamento della sala elettrica dalla zona “alto FCH” alla zona “basso FCH”, e passaggio su DCS dell’attuale PLC che gestisce il carico dei forni; tale spostamento è dettato dalla necessità di mantenere le utenze elettriche e dalla modernizzazione del settore.

Tuttavia, tali investimenti migliorativi, non sono sufficienti per una conduzione migliore dei forni. In effetti, una soluzione potrebbe essere quella di installare un sistema di “Advanced Process Control” (controllo del processo con calcolatori e anticipazioni). A parte l’ingente disponibilità di denaro che un simile investimento richiederebbe, dubitiamo che possa essere del tutto efficace per abbassare il tenore di CO₃ nel latte di calce, a seguito di tutte le problematiche che abbiamo finora illustrato in merito alla qualità del calcare ed alla struttura stessa dei forni a calce esistenti.

Comunque, per il momento dopo diverse prove (in manuale), per stabilizzare la marcia di alcuni FCH, abbiamo anche installato una misura di livello di tipo radar su 1 FCH (misura in marcia da inizio giugno 2011) che sarà estesa a tutti i forni con un costo di circa.50K€

BILANCIO

Alcune azioni sono ormai finalizzate e hanno consentito un abbassamento significativo del quantitativo dei solidi scaricati al mare di circa **60÷80kt/anno**.

Una grande parte dei solidi scaricati verso il mare proviene dal calcare non decomposto nei forni a calce (paragrafo 4). Le azioni intraprese per migliorare questo parametro non hanno permesso il raggiungimento degli obiettivi fissati. Al contrario, la quantità di solidi provenienti da questa fonte è aumentata fino ad un massimo di **20kt/anno**. Le cause principali di questo aumento sono:

- Il peggioramento delle qualità a disposizione con la progressiva coltivazione del giacimento di San Carlo.
- La necessità economica di ricorrere all’ antracite in sostituzione del coke.
- La difficoltà tecnica e/o economica di realizzare nuovi investimenti significativi nel settore dei forni a calce, e anche la difficoltà di quantificare a priori l’impatto finale di questi investimenti sulla cottura del calcare e dunque sul quantitativo dei solidi scaricati verso il mare.

Questo risultato, pur essendo parziale rispetto all’obiettivo di 60 kt/anno, deriva anche dalla realizzazione di investimenti significativi con esiti positivi, di cui:

- Le modifiche della preparazione meccanica in cava, la costruzione di un nuovo silo e di un tratto di ferrovia per l’approvvigionamento del calcare verso lo stabilimento, investimenti che hanno notevolmente migliorato la granulometria del calcare.
- La modernizzazione del sistema di carico di 3 forni a calce, che ne migliora le prestazioni..

Senza l’impatto positivo di questi interventi, il risultato sarebbe sicuramente peggiore.

5 PROSPETTIVE

5.1 IPPC – Best Available Technology

Il documento di riferimento a livello europeo per la produzione di soda è: “IPPC – Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others industry – 2007 – Chapter 2 – Soda Ash).

L'argomento dei solidi scaricati con l'effluente acquoso viene discusso nei punti:

- 2.3.4 – *Emissions to water*: descrizione del processo e livelli tipici di emissione
- 2.3.9 – *Measured applied for the reduction of emissions to water*: descrizione delle possibilità nella gestione dell'impatto ambientale dei solidi
- 2.3.10 – *Management of emissions to water*: gestione degli scarichi idrici e possibilità
- 2.4.7 – *Management of waste waters from the production of soda ash*: tecniche da considerare per la scelta delle BAT
- 2.5 – *Best Available Techniques for the production of soda ash by the Solvay Process* : BAT 9, 10 e 11, riguardanti solidi scaricati

I punti salienti di questa analisi IPPC sono i seguenti.

5.1.1 Quantità di solidi scaricati dal processo

- La quantità di solidi scaricati con l'effluente acquoso legato al settore distillazione è nel range [90-700]kg/t_{soda}, con un valore medio stimato a 240kg/t_{soda}.
- La quantità di solidi scaricati con l'effluente acquoso legato al settore depurazione salamoia è nel range [10-70]kg/t_{soda}.
- La causa principale di questa variabilità è la qualità del calcare usato come materia prima del processo e in una proporzione minore, la qualità della salamoia di sale NaCl e delle materie prime coke e antracite utilizzate nei forni. In gioco la composizione chimica, ma anche le proprietà di cottura.

5.1.2 Impatto ambientale dello scarico acquoso

- Stante i valori suddetti, praticamente esistono 2 soluzioni secondo le particolarità del territorio presso l'impianto di cui trattasi: o uno scarico completo con dispersione, o una separazione liquido/solido con una “diga” di sfioro che ha la funzione di intercettare la componente solida permettendo la trascinazione della sola parte chiara che viene scaricata nel corpo recettore (fiume o mare). I solidi intercettati vanno a depositarsi costituendo nel tempo liquido delle piccole colline in prossimità della “diga”.

- La soluzione della dispersione totale è particolarmente usata nel caso delle sodiere vicine al mare: i solidi sono mischiati con i sedimentati naturali di composizione analoga ed i sali disciolti sono assimilabili a quelli presenti naturalmente nell'acqua di mare.
- La soluzione della dispersione viene usata anche per alcune sodiere continentali, laddove il fiume in cui scaricano presenta delle portate alte (caso della sodiera tedesca che scarica in un fiume)
- Per evitare che l'effluente impatti direttamente sulla costa, è possibile stendere una tubazione per portare l'effluente al largo, dove la profondità ed i correnti possono assicurare una migliore dispersione. A titolo indicativo, questa tecnologia viene usata in Spagna: nel 2002 fu costruita una nuova tubazione che porta l'effluente a 660m dalla costa e 14m di profondità. Tale soluzione, studiata e ritenuta fattibile anche a Rosignano, è stata a suo tempo scartata dalle Istituzioni locali competenti.
- La soluzione "diga" viene usata laddove la dispersione non può essere realizzata (cioè sodiera lontana dal mare con, nelle vicinanze, un fiume troppo piccolo). L'efficienza di separazione relativamente ai solidi può raggiungere più del 99%. L'ordine di grandezza delle dighe necessarie per trattare tutto il liquido per una sodiera dalla capacità di Rosignano sarebbe di circa 170 ettari, altezza in fine vita 25-40 m. A titolo indicativo, in Francia negli anni 2000, si è provveduto alla costruzione di una diga di 2*20 ettari. Anche questa eventualità è stata da sempre scartata dalle Istituzioni locali.

5.1.3 Sblocchi per i solidi

- Diversi sbocchi sono stati studiati nel tempo per riciclare i solidi scaricati dal processo sodiera. Ad oggi, non esistono sbocchi sostenibili sul lungo termine, in ragione del contenuto in cloruri del prodotto, delle sue caratteristiche fisiche (granulometria fine) e dell'umidità residuale, tutte caratteristiche che sono anche variabili secondo l'andamento del processo.
- I costi di trattamento per lavare il prodotto per togliere i cloruri, e/o per asciugare il solido per raggiungere un livello accettabile di umidità, rendono questo tipo di processo non sostenibili su grande scala.
- L'unico esempio di utilizzo in Europa riguarda la neutralizzazione dei suoli: viene utilizzata l'alcalinità contenuta nella parte di granulometria grossa dei solidi, per neutralizzare l'acidità dei terreni che si trovano in prossimità della sodiera considerata.
- I solidi rappresentano un prodotto a basso valore, per cui esistono altri materiali in abbondanza più facilmente reperibili e meno costosi.

5.1.4 Best Available Technology

Premessa.

La BREF presenta il processo come fonte di solidi e dà delle quantità indicative. All'interno della BREF, la BAT 9 tratta soltanto dei solidi della distillazione, cioè una parte dei solidi. Non dobbiamo dimenticare che l'unico valore definito nella BAT è quello **relativo ai solidi che si originano dal settore distillazione**. A questi si devono aggiungere anche quelli che non provengono dal settore DS, ma da altri che sono: depurazione salamoia, lavaggio gas FCH 1° e 2° tempo, lavaggi di apparecchiature, solidi sospesi nell'acqua di mare ingresso stabilimento, dilavamento pluviale, materie in sospensione nelle acque dolci ingresso stabilimento, ecc.). Queste altre fonti non sono trascurabili.

La BREF non descrive eventuali metodi per ridurre questi solidi alla fonte, cioè nel processo stesso (a parte la scelta della materia prima calcare di buona qualità chimica e per Rosignano rimandiamo a quanto sopra illustrato sulla qualità del calcare a disposizione).

Le BAT 10 e 11 trattano invece dello smaltimento di questi solidi (dighe o dispersione al mare) dal punto di vista della qualità del risultato - non quantitativo - ottenuto (dispersione) rispetto al corpo recettore. Quindi da una lettura completa della BREF si deduce che è accettato che la sodiera sia una fonte di solidi, anche in quantità importante, ma non si trova un limite unico riferibile all'intero processo produttivo di produzione del Carbonato di Sodio.

Per ciò, riteniamo sia auspicabile individuare anche per la sodiera di Rosignano degli obiettivi in linea e coerenti con i risultati possibili indicati nelle BAT (approvata successivamente al 2003, momento della firma dell'AdP), e dunque:

- Considerare che i limiti misurati nelle BAT si riferiscano solo ai solidi uscenti dal settore distillazione (e non ad es dal settore depurazione salamoia)
- Riferimento alla BAT 9 per i solidi settore DS (questo valore andrebbe monitorato)
- Aggiornamento, per conoscenza, del totale scaricato al mare alla confluenza (update che si fa già). Questo impegno servirebbe per dimostrare il rispetto delle BAT 10 e 11 sulla dispersione. Dato che le ipotesi delle dighe o dell'emissario al mare per un rilascio al largo, sono ipotesi a suo tempo concordemente scartate, rimane importante verificare dallo studio dell'Università di Pisa sull'erosione della costa, l'effetto positivo di una presenza di solidi sospesi in mare mirata al ripascimento dell'arenile.

- BAT 9 - Solo per i solidi legati al settore distillazione (cioè senza considerare gli altri settori della sodiera, di cui la depurazione salamoia, e senza considerare le altre produzioni eventualmente presenti sul sito), è considerata BAT un valore di solidi sospesi fra [90-240] kg/t di soda prodotta.

E' considerato che questo range può non essere raggiunto secondo la qualità del calcare usato come materia prima del processo: in effetti, a pag 60 risulta che il valore massimo raggiunto da alcune sodiere è di 700 kg/t che costituisce il valore massimo delle BREF.

- BAT 10-A – Laddove lo scarico viene fatto nel mare, è considerato BAT la dispersione dell'effluente nell'ambiente.

Il punto B di questa BAT prevede l'uso di dighe o di altri processi solo nel caso in cui il corpo che riceve l'effluente è un fiume e non il mare.

- BAT 11 – Se non esiste un uso per i solidi della depurazione salamoia, viene considerato BAT lo stesso trattamento che nel BAT 10, cioè nel caso delle sodiere preso il mare, la dispersione.

Lo stabilimento di Rosignano si colloca ben al di sotto del valore medio di 240 kg/t grazie a tutti gli interventi messi in atto ricordati nei paragrafi precedenti, nonostante la qualità del calcare utilizzato (vedi par.4.3).

In riferimento alla **BAT 9**, i valori stimati sono di circa 170 kg/tonn.

Per quanto riguarda le BAT 10 – A e 11, Solvay realizza la contemplata dispersione in mare (vedi studio Fresi/Scardi) ma grazie all'impianto Fenice riesce a limitare la quantità complessiva di solidi non provenienti dalla distillazione (depurazione salamoia, lavaggio gas forni a calce, altre acque di processo, ecc), ad un valore massimo di 45 kg/tonn e cioè inferiore al limite massimo indicativo (e quindi non BAT) per la sola fase di depurazione di salamoia, come risulta a pag 63 del documento citato ("IPPC – Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others industry – 2007 – Chapter 2 – Soda Ash).

5.1.5 Discussioni

La capacità produttiva massima della sodiera di Rosignano è di 970kt/anno; il record di produzione fu realizzato nel 2001 con 941kt.

Considerando le cifre date nel documento BREF, è considerato BAT per la sodiera di Rosignano:

- Solo per il settore distillazione, un rilascio di solidi compreso fra 87.3 ÷ 232.8] kt/anno. (BAT9)
- Vista la qualità del calcare usato a Rosignano, è considerato che la cifra possa essere anche oltre questo valore. (BAT9)
- Vista la prossimità del mare, è previsto il rilascio e dispersione nel mare dell'effluente acquoso, (BAT10)
- Nel caso in cui non ci fosse una possibilità di uso, è previsto il rilascio in mare anche dei fanghi della depurazione salamoia. (BAT11)

Il limite imposto dall'Accordo di Programma 31/07/2003 di 60kt/anno, per il totale dei solidi rilasciati dallo stabilimento, è dunque molto più restrittivo rispetto ai valori applicabili come BAT alla sodiera di Rosignano.

E' importante sottolineare che la BREF contenenti le BAT per la produzione della Soda ash, è stata pubblicata ufficialmente nel corso del 2007 (v. cap. 6.1) e cioè 4 anni dopo la sottoscrizione dell'AdP!

I miglioramenti del processo realizzati dal 2003, consentono alla sodiera di Rosignano di presentare una buona prestazione ambientale per ciò che riguarda i solidi sospesi rilasciati, specialmente considerando la qualità del calcare disponibile, in riferimento a quanto previsto nelle BAT soda ash.

5.2 Soluzione "Dighe" per Rosignano

5.2.1 Concetto

Le azioni realizzate di cui al paragrafo 2, nonché la problematica dei forni a calce di cui al paragrafo 4, sono intese come la riduzione della produzione di solidi nel ciclo produttivo della sodiera, cioè la riduzione alla fonte.

L'impianto "Fenice" (paragrafo 3) risulta essere un impianto di trattamento e di recupero nel ciclo produttivo di reflui della depurazione salamoia, diminuendo così la carica solida del Fosso Bianco.

Davanti alle difficoltà incontrate per raggiungere tutti gli obiettivi fissati sono state considerate altre soluzioni, di cui un trattamento del liquido uscita settore distillazione della sodiera, che rappresenta la fonte maggiore in termine di solidi.

Una soluzione potrebbe essere la separazione parziale o totale di questo liquido. Una seconda via sarebbe quella di fare decantare questo liquido su delle dighe, dove rimarrebbe i solidi, mentre il liquido chiaro trascinerebbe per essere così scaricato verso il mare.

In questo ultimo caso, il processo sarebbe quello legato normalmente a una sodiera situata lontana dal mare che non dispone di un fiume con potere di dispersione sufficiente (vedere paragrafo precedente).

5.2.2 Fattibilità della separazione

La separazione del liquido del settore distillazione non è un processo consolidato. Come per il trattamento dei fanghi della depurazione salamoia (nuovo impianto “Fenice”), si tratterebbe di partire da studi preliminari in laboratorio, poi di passare da una tappa di impianto pilota, per poi eventualmente arrivare a un impianto di taglia industriale, capace di trattare le quantità necessarie.

Da un punto di vista tecnico rappresenta una sfida, viste le caratteristiche del prodotto: granulometria fine, presenza di calce, necessità di un lavaggio per togliere i cloruri, e eventuale essiccamento secondo le esigenze legate allo sbocco.

Tuttavia questo progetto richiederebbe anche l'utilizzo di un'altra risorse vitale per lo stabilimento: acqua dolce in quantità notevole per abbattere il tenore in cloruri (lavaggio).

Da un punto di vista economico, i tempi e gli investimenti legati a questo progetto sarebbero significativi, parlandosi di più anni anche prima della realizzazione dell'impianto industriale, e da un costo sicuramente ben oltre 18M€ senza avere oggi garanzie di successo.

5.2.3 Fattibilità della soluzione “dighe”

Questa soluzione è conosciuta essendo usato da anni da alcune sodiere anche nel gruppo Solvay. Anche se la realizzazione di dighe non è banale da un punto di vista tecnico, la tecnologia è ormai ben definita e sicura.

Nel caso della sodiera di Rosignano, se fosse necessario trattare per esempio la metà dell'effluente liquido, gli ordini di grandezze potrebbero essere:

- Dighe con superficie totale al suolo di circa 1 km² (cioè 100 ettari).
- Altezza in fine vita (dopo 30-40 anni) di circa 25–40 m (nel caso probabile in cui non si trovino gli sbocchi commerciali).
- Investimento circa 15M€

La principale sfida sarebbe quella di trovare le aree dove costruire tale impianto nelle zone vicine allo stabilimento: la superficie in proprietà Solvay non è assolutamente sufficiente, per cui dovremmo trovare aree oggi dedite ad attività agricole e/o turistiche. Come detto in precedenza, le Istituzioni locali sono sempre state contrarie a realizzare dighe di tali dimensioni, in quanto palesemente andrebbero a

diminuire la cosiddetta “macchia bianca” da un lato, ma dall’altro costituirebbero un impatto molto violento sul paesaggio costiero e dunale tipico della zona.

5.2.4 Prospettive tecnico-economica

Al di là della fattibilità tecnica di questi impianti (specialmente difficile nel caso della separazione) e degli impegni finanziari (che metterebbe sicuramente a rischio la sostenibilità e competitività dello stabilimento), rimarrebbe comunque la problematica dell’utilizzo successivo dei solidi, una volta separati dagli effluenti.

Come evidenziato da studi preliminari Solvay, ma anche dal documento BREF, ad oggi non esistono sbocchi significativi per questo tipo di materiale!

In questo contesto, la separazione dei solidi dagli effluenti liquidi porterebbe sicuramente alla creazione di depositi artificiali di materia inerte, in prossimità o dentro lo stabilimento, e di cui non potremmo trovare nessun impegno sostenibile, salvo il costosissimo e per niente eco-sostenibile invio in apposite discariche.

5.2.5 Il fenomeno dell’erosione della costa

Durante la riunione del 15.7.2010, di cui all’inizio della presente nota, è emerso anche l’aspetto legato al fenomeno dell’erosione della costa prospiciente lo scarico Solvay ed anche a sud fino a Cecina, fenomeno che appare in aumento.

Solvay ha recentemente commissionato uno studio ad hoc all’Università di Pisa, facoltà di Biologia marina, coordinato dal prof. Alberto Castelli.

Tale studio sta per essere concluso e potrà essere illustrato ai Componenti del Comitato di Sorveglianza quanto prima (novembre 2011).

CONCLUSIONI

La dettagliata relazione tecnica che precede le conclusioni mostra chiaramente come Solvay abbia non solo rispettato tutti gli impegni di investimento previsti nell’AdP del 2003, ma sia anche andata oltre sempre nella logica di vedere raggiunti gli obiettivi, in verità molto ambiziosi, sottoscritti allora.

Tuttavia la tecnologia che sette anni fa ci faceva sperare di raggiungere l’obiettivo di 60 mila tonnellate di solidi sospesi a mare ci ha supportato solo in parte, ad oggi circa il 50% rispetto al punto di partenza, livello comunque raggiunto grazie, anche, alla contrazione drastica della produzione di carbonato.

D’altronde vediamo che per le sodiere che scaricano in mare, il documento europeo di riferimento per la produzione di soda (IPPC – Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others industry - 2007), porta a considerare come accettabile la situazione attuale di Rosignano, rapportandola sempre ai livelli di produzione del periodo di riferimento. A questo proposito è necessario ricordare che i Reference Document on Best Available Techniques elaborati a livello comunitario in ambito IPPC, al fine di non creare disomogeneità tra i Paesi membri, hanno la finalità di individuare la migliore tecnologia disponibile rispetto a determinati

processi produttivi tenendo conto degli impatti ed effetti ambientali in un contesto di sostenibilità economica da parte delle aziende.

Ed è anche altrettanto vero, che se non fosse stato inserito l'Art 13, comma 5 nel testo dell'AdP

(“ Il Comitato, su apposita istanza delle Parti, accerta, ai sensi del successivo articolo 15, l'inosservanza degli impegni previsti dal presente accordo e valuta la sussistenza di eventuali impedimenti, proponendo anche alle Parti sottoscrittrici una revisione o aggiornamento dell'accordo stesso.), Solvay non sarebbe stata nella condizione di firmarlo.

Ciò detto, confermiamo che dal punto di vista tecnico/economico non vi siano soluzioni adeguate per il raggiungimento delle 60 mila tonnellate di solidi scaricati in mare per cui la scrivente ribadisce quanto già espresso nell'ultima riunione del Comitato di Sorveglianza tenutosi al Ministero dell'Ambiente il 30 ottobre 2009 ed ulteriori incontri con le Istituzioni Regionali e Locali, e cioè che ci troviamo nelle condizioni di richiedere la revisione dei limiti fissati per gli scarichi idrici dell'impianto di produzione di carbonato di sodio riportandoli a quanto previsto nel documento di riferimento IPPC – Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others industry - 2007, ai sensi e per gli effetti dell'art.13, comma 5 dell'Accordo di Programma 31.07.2003.

Rosignano S. Giugno 2013



ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

**Realizzazione indagine
ecotossicologica sui solidi
sospesi presenti nello scarico in
mare della Solvay Chimica di
Rosignano
Anno 2011**

INSIEME PER UN FUTURO SOSTENIBILE



ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

**Realizzazione indagine
ecotossicologica sui solidi sospesi
presenti nello scarico in mare della
Solvay Chimica di Rosignano
Anno 2011**

Regione Toscana



Realizzazione indagine ecotossicologica sui solidi sospesi presenti nello scarico in mare della Solvay Chimica di Rosignano - Anno 2011

A cura di:

Gioia Benedettini

ARPAT – Dip. prov. di Pisa

Autori:

Gioia Benedettini

ARPAT – Dip. prov. di Pisa

Francesco Vigna Guidi,

ARPAT – Direzione Tecnica

Collaboratori:

Andrea Bernini – Dip. prov. di Livorno

© ARPAT 2011

SE STAMPATO:

Stampato su carta che ha ottenuto il marchio di qualità ecologica dell'Unione Europea – Ecolabel

INDICE

sintesi	6
1 Introduzione	7
2 STRATEGIA DI CAMPIONAMENTO	8
2.1 Descrizione degli scarichi	8
2.2 Punti di prelievo scarichi (analisi acque e solidi sospesi)	9
2.3 Punti di prelievo sedimenti e sabbie	10
2.4 Frequenza di campionamento	10
2.5 Tests eseguiti su le diverse matrici	10
3 Materiali e metodi	12
3.1 Tests di tossicità acuta con batteri bioluminescenti (<i>Vibrio fischeri</i>) su matrice solida: Metodo SPT (Solid Fase Test) e correzione pelitica – Metodo ICRAM -Appendice 2 Metodi Analitici di Riferimento – 2001	12
3.1.1 Riattivazione della sospensione batterica	12
3.1.2 Conduzione del saggio	12
3.1.3 Correzione del colore	12
3.2 Test di tossicità acuta con batteri bioluminescenti (<i>Vibrio fischeri</i>) su matrice liquida - Metodo: APAT IRSA CNR 8030 Manuale 29/03: 2003	13
3.2.1 Riattivazione della sospensione batterica	13
3.2.2 Conduzione del saggio	13
3.2.3 Espressione del risultato	14
3.3 Test di tossicità acuta con rotiferi (<i>Brachionus plicatilis</i>) su matrice liquida - Metodo: Metodo interno MI/B/05/004 secondo SOP del Rotokit M della ditta MicroBioTests Inc.	15
3.3.1 Riattivazione delle cisti	15
3.3.2 Conduzione del saggio	15
3.3.3 Espressione del risultato	16
3.4 Test di tossicità acuta con <i>Artemia</i> (<i>Artemia sp.</i>) su matrice liquida - Metodo: APAT IRSA CNR 8060 Manuale 29/03: 2003	16
3.4.1 Riattivazione delle cisti	16
3.4.2 Conduzione del saggio	16
3.4.3 Saggio preliminare	16
3.4.4 Saggio definitivo a 96 ore	17
3.4.5 Espressione del risultato	17
3.5 Trattamento del campione	17
3.5.1 Campioni liquidi (scarichi)	17
3.5.2 Campioni solidi (sedimenti e sabbie)	17
3.6 Classe di tossicità	19
3.6.1. Criteri per la classificazione dei sedimenti	19
4 RISULTATI	22
4.1 Risultati scarichi (analisi acque)	22
4.2 Risultati scarichi-solidi sospesi	25

4.3	<i>Risultati sedimenti e sabbie (analisi sedimenti ed elutriati)</i>	26
5	Conclusioni	32
5.1	<i>Scarichi</i>	32
5.2	<i>Sedimenti e sabbie</i>	32
6	Sigle e abbreviazioni	34
7	BIBLIOGRAFIA	35

SINTESI

Scopo prioritario dell'indagine, presentata nel seguito insieme ai risultati conseguiti, è stato quello di verificare un'eventuale tossicità legata alla natura dei solidi veicolati in mare tramite lo scarico industriale dello stabilimento Solvay Chimica Italia, ubicato nella frazione Rosignano Solvay del Comune di Rosignano Marittimo, in provincia di Livorno. La presenza di tossicità acuta è stata valutata mediante saggi ecotossicologici a breve termine.

I campioni sono stati prelevati in tre punti: a piè di impianto sodiera, nel punto di prelievo ufficiale Solvay e prima dell'immissione in mare (coacervo di tutti gli scarichi).

Su ciascun campione è stata separata la parte dei solidi sospesi e le analisi ecotossicologiche sono state eseguite separatamente sulle due frazioni utilizzando diversi organismi test.

Sono stati inoltre prelevati campioni di sedimento e sabbie e su questi sono stati effettuati saggi ecotossicologici sia sul tal quale che sull'elutriato al fine di valutare la presenza di composti tossici idrosolubili.

I solidi sospesi di tutti gli scarichi analizzati hanno evidenziato completa assenza di tossicità o tossicità inferiore al limite di "tossicità trascurabile". Anche gli altri saggi effettuati su fase solida, per i campioni di sedimenti e sabbie, sono risultati negativi.

Parole chiave:

Solvay

Ecotossicologia

1 INTRODUZIONE

Nel luglio 2003, Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, Ministero delle attività produttive, Regione Toscana, Provincia di Livorno, Comune di Rosignano, ARPAT e Società Solvay, hanno firmato un accordo di programma finalizzato alla difesa della costa, la tutela delle acque costiere e la tutela quali-quantitativa della risorsa idrica. Uno degli obiettivi dell'accordo richiedeva la progressiva riduzione della quantità di solidi sospesi scaricati in mare, costituiti per la maggior parte da carbonato di calcio anche con granulometria fine, per un quantitativo medio – al momento della firma dell'accordo - di circa 200.000 t/anno, con evidenti effetti di torbidità nel mare prospiciente. Gli scarichi contengono, tra gli altri componenti, varie impurezze derivanti dai cicli produttivi dello stabilimento oltre che dal calcare utilizzato come materia prima per la produzione di soda. Il Comitato di sorveglianza sull'attuazione dell'accordo, istituito presso il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, e la Regione Toscana, hanno richiesto la collaborazione di ARPAT per contribuire ad una "valutazione scientifica delle caratteristiche, in termini di utilità per il ripascimento, dell'apporto dei solidi sospesi scaricati in mare e delle caratteristiche di eventuale tossicità degli stessi, anche utilizzando (e confermando, ove possibile) i risultati degli studi già condotti in passato; tutto ciò in accordo anche con la Azienda USL e ferma restando la competenza di quest'ultima per gli aspetti connessi con la tutela della salute".

Vengono nel seguito illustrati i risultati del progetto di indagine, predisposto allo scopo di dare una risposta alle esigenze sopra descritte, e che ha previsto il ricorso a tecniche di indagine eco-tossicologiche sui materiali in sospensione presenti nello scarico e sui materiali solidi dallo stesso depositati nella zona di immissione in mare, oltre che sulle sabbie in aree contigue.

2 STRATEGIA DI CAMPIONAMENTO

La presente indagine ha come scopo prioritario la verifica di una eventuale tossicità legata alla natura dei solidi veicolati in mare tramite lo scarico industriale dello stabilimento Solvay Chimica Italia, ubicato nella frazione Rosignano Solvay del Comune di Rosignano Marittimo, in provincia di Livorno, a circa 25 km dal capoluogo.

Figura 2.1 – Ortofoto con individuazione dell'area dell'impianto



2.1 Descrizione degli scarichi

Lo stabilimento, in attesa della pubblicazione da parte del MATTM del provvedimento autorizzatori AIA di competenza ministeriale, è autorizzato allo scarico di acque reflue industriali con Atto Dirigenziale della Provincia di Livorno n. 50 del 19.07.2005, con scadenza 21.07.2008 (v. all. 19 di Marzo 2007).

L'autorizzazione prevede:

1- per lo scarico finale il rispetto dei valori limite di cui alla tabella 3 dell'allegato 5 del DLgs 152/1999 (attualmente abrogato e sostituito dal DLgs 152/2006), ad eccezione del parametro solidi totali sospesi, regolato da apposito accordo di programma ai sensi dell'art. 28 co.10 del DLgs 152/1999, e del parametro Escherichia Coli, per il quale è stabilito il limite di 5.000 UFC/100 ml. In particolare per quanto riguarda i solidi sospesi totali, l'accordo di programma sottoscritto in data 31.07.2003 prevedeva all'art. 7 che entro il 31.12.2007 i solidi veicolati negli scarichi fossero ridotti di almeno il 70% rispetto ai solidi prodotti all'atto dell'accordo procedimentale sottoscritto il 15.01.2000, cioè fossero ridotti di almeno 140.000 tonnellate,

2- per gli scarichi parziali a decorrere dal 01.11.2007 il rispetto per le sostanze di cui alla tabella 5 dell'allegato 5 del DLgs 152/1999 dei valori limiti stabiliti dalla tabella 3 dell'allegato 5 del DLgs 152/1999 (attualmente abrogato e sostituito dal DLgs 152/2006). Inoltre le unità produttive Clorometani ed Elettrolisi devono rispettare i limiti di cui alla tabella 3/A dell'allegato 5.

Nel Polo chimico di Rosignano Solvay, la Soc. Solvay Chimica Italia SpA ha in esercizio i seguenti impianti:

- Unità produttiva Sodiera;
- Unità produttiva Clorometani
- Unità produttiva Perossidati
- Unità produttiva Cloro-Soda

Lo stabilimento scarica i diversi reflui a mare, mediante il Canale "Fosso Bianco". La rete del sistema di scarico dello stabilimento è costituita da tre canali principali, in particolare:

- il fosso Nuovo, che confluisce nel fosso Lupaio,
- il fosso Lupaio, che confluisce nel fosso Bianco,
- il fosso Bianco, che scarica a mare.

Con AIA Provincia di Livorno A.D. 271 del 30/10/07 è stato individuato il piè di impianto dell'Unità produttiva Sodiera nel Fosso bianco a monte della confluenza con il fosso Lupaio.

Gli scarichi parziali delle Unità produttive Clorometani, Perossidati e Cloro-Soda confluiscono attraverso il fosso Nuovo e fosso Lupaio nel fosso bianco prima del punto di prelievo ufficiale ubicato sempre sul fosso Bianco.

Nella stessa area industriale sono presenti anche le attività connesse alla produzione di polietilene, di proprietà della Società INEOS Manufacturing Italia SpA, e pertanto le unità di produzione polietilene, il terminale di ricezione e il deposito di etilene e un impianto pilota. Operano inoltre l'impianto di cogenerazione della Rosen SpA e della ROSELECTRA SpA e i servizi generali per tutto lo stabilimento.

Lo stabilimento INEOS scarica i suoi reflui nel fosso Nuovo e quindi si vanno a sommare a quelli sopraccitati.

Gli impianti Rosen SpA e ROSELECTRA SpA hanno invece scarichi separati che confluiscono nel fosso Bianco dopo il punto di prelievo ufficiale della Solvay e prima dell'immissione in mare.

2.2 Punti di prelievo scarichi (analisi acque e solidi sospesi)

Per distinguere i vari contributi dei singoli scarichi ed in considerazione che lo scarico derivante dall'Unità produttiva Sodiera è quello più consistente in termini quantitativi sia di

portata che di solidi contenuti rispetto allo scarico generale (i cui valori sono di seguito riportati), i campioni verranno prelevati nei seguenti punti:

- Piè di impianti sodiera
- Punto di prelievo ufficiale Solvay
- Prima dell'immissione in mare (coacervo di tutti gli scarichi)

Scarico generale Solvay Dati primo quadrimestre 2010	Concentrazione SOLIDI SOSPESI (g/L)	PORTATA F.Bianco e F.Lupaio	SOLIDI SOSPESI SCARICATI t/giorno	SOLIDI SOSPESI SCARICATI (PROIEZIONE) t/anno
	Dato Arpat	Dato S.I. m ³ /h		
Medie aritmetiche	1,861	7322	324	118093

Per ciascun punto è stato campionato un volume di 10 litri.

2.3 Punti di prelievo sedimenti e sabbie

Verranno prelevati campioni omogenei rappresentativi dei primi 40 cm di profondità. I campioni saranno prelevati nei seguenti punti:

- prima dell'immissione in mare
- spiaggia circa a 100m a nord dell'immissione in mare
- spiaggia circa a 100m a sud dell'immissione in mare

Per ciascun punto sono stati campionati circa 2kg di sabbie.

2.4 Frequenza di campionamento

Tutti i punti saranno campionati 6 volte ad intervalli di circa 2 settimane in uno spazio temporale di 3 mesi.

2.5 Tests eseguiti su le diverse matrici

Su ciascun campione di scarico verrà separata la parte dei solidi sospesi e le analisi ecotossicologiche saranno effettuate separatamente sulle due frazioni secondo lo schema riportato nella seguente tabella:

Parametro	Matrice: scarico
<i>Artemia sp.</i>	Acqua di scarico privata del sedimento
<i>Brachionus plicatilis</i>	Acqua di scarico privata del sedimento
Batteri bioluminescenti (fase liquida)	Acqua di scarico privata del sedimento
Batteri bioluminescenti (fase solida)	Solidi sospesi recuperati dall' acqua di scarico

Sui campioni di sedimento o sabbia sarà effettuato un test sul campione tal quale e tests sull'elutriato al fine di valutare la presenza di tossici idrosolubili secondo lo schema riportato nella seguente tabella:

Parametro	Matrice: sedimento o sabbia
<i>Artemia sp.</i>	Test eseguito su elutriato
<i>Brachionus plicatilis</i>	Test eseguito su elutriato
Batteri bioluminescenti (fase liquida)	Test eseguito su elutriato
Batteri bioluminescenti (fase solida)	Test eseguito su sedimento tal quale

3 MATERIALI E METODI

3.1 Tests di tossicità acuta con batteri bioluminescenti (*Vibrio fischeri*) su matrice solida: Metodo SPT (Solid Fase Test) e correzione pelitica – Metodo ICAM - Appendice 2 Metodi Analitici di Riferimento – 2001

Il metodo consente di valutare la tossicità acuta di campioni utilizzando come risposta l'inibizione della bioluminescenza naturalmente emessa dai batteri marini della specie *Vibrio fischeri* dopo un tempo di contatto di 30 minuti con il campione in esame. Il metodo consente la verifica della tossicità di campioni, esprimendo i risultati come inibizione percentuale (I%), come concentrazione efficace ad indurre un'inibizione della bioluminescenza pari al 50% (EC₅₀), o come STI (Sediment Toxicity Index).

3.1.1 Riattivazione della sospensione batterica

Le sospensioni congelate dei batteri, nel nostro caso acquistate, sono state riattivate prima dell'uso aggiungendo 1 mL di soluzione ricostituente, precedentemente termostata per 15 minuti nell'apposito alloggiamento del luminometro m500. Dopo aver agitato per circa 30 secondi, la sospensione batterica è stata versata rapidamente e senza l'ausilio di pipette nella cuvetta che è stata nuovamente posta nel pozzetto a termostatare per almeno 30 min.

3.1.2 Conduzione del saggio

Il campione è stato centrifugato per 30 min. a 3000 rpm alla temperatura di 10°C. Dopo aver eliminato il sovrantante, 7 gr. sono stati agitati mediante agitatore magnetico con 35mL di diluente. Dopo 10 minuti, con il campione sempre in agitazione, sono state allestite diluizioni seriali 1:2 in provette SPT ed incubate a 15°C per 10 minuti. 20µL di sospensione batterica è stata, quindi, aggiunta in tutte le provette SPT allestite. Dopo un'ulteriore incubazione di 20 minuti a 15°C il contenuto di ogni provetta è stato filtrato con gli appositi filtri precedentemente inseriti nelle provette. 500µL di filtrato è stato quindi trasferito nella cuvetta corrispondente già presente nello strumento m500. Le letture sono state eseguite dopo ulteriori 10 minuti di incubazione.

In presenza di campione positivo, è stata eseguita la correzione del colore.

3.1.3 Correzione del colore

La correzione del colore è stata eseguita mediante lettura spettrofotometrica nel visibile (490nm) di tutte le diluizioni del campione, previa filtrazione con filtri SPT. I dati ottenuti sono stati inseriti, tramite software, nella apposita colonna alla diluizione corrispondente in modo che il programma effettui le correzioni.

Nel caso di confermata positività del campione, è stata eseguita la correzione pelitica.

Correzione pelitica

Ogni sedimento ha una tossicità naturale che è associata alla percentuale di pelite (frazione <63µm). Per eseguire la normalizzazione della tossicità osservata è necessario quindi valutare la % di pelite.

La tossicità naturale stimata si calcola con la seguente funzione:

$$UT_{\text{naturale stimata}} = 0,28 + 3,49(\% \text{ pelite})$$

A questo punto il livello di tossicità acuta del sedimento è esprimibile come STI (Sediment Toxicity Index) espresso dalla seguente formula:

$$STI = UT_{\text{osservate}} / UT_{\text{naturale stimata}}$$

3.2 Test di tossicità acuta con batteri bioluminescenti (*Vibrio fischeri*) su matrice liquida - Metodo: APAT IRSA CNR 8030 Manuale 29/03: 2003

Anche in questo caso il metodo consente di valutare la tossicità acuta di campioni utilizzando come risposta l'inibizione della bioluminescenza naturalmente emessa dai batteri marini della specie *Vibrio fischeri* dopo un tempo di contatto di 30 minuti con il campione in esame.

3.2.1 Riattivazione della sospensione batterica

La riattivazione della sospensione batterica è stata eseguita come descritto al punto 3.1.1.

3.2.2 Conduzione del saggio

Una cuvetta è stata introdotta nel pozzetto F5 (Fig.3.1 a) ed in essa sono stati inseriti 900µL di diluente. Dopo 5 minuti la sospensione batterica è stata risospesa con l'aiuto di una micropipetta (7-10 volte) e quindi sono stati prelevati 100µL e inseriti nella cuvetta in F5. Dopo 15 minuti è stata eseguita l'analisi immettendo le cuvette nei pozzetti del luminometro in quantità sufficiente per eseguire 5 diluizioni del campione nei pozzetti: C1, A5, A4, A3, A2, A1 (Figura 2.1).

Nelle file lasciate, in corrispondenza delle cuvette, ne sono state inserite delle altre vuote ovvero in B1, B2, B3, B4, B5, D1. Quindi nella cuvetta C1 sono stati introdotti 2.5mL del campione. Per salinità del campione inferiore al 2% sono stati aggiunti 250µL di OAS. Nelle altre cuvette sono stati introdotti 1.5 mL di diluente. Il campione è stato diluito nel modo seguente: partendo da C1 sono stati prelevati 1,5 mL e trasferiti in A5. Da qui sono stati prelevati 1,5mL ed introdotti in A4 e così via seguendo la sequenza schematizzata in Fig. 3.1a. Il pozzetto A1 era il controllo negativo.

	1	2	3	4	5
A	1,5mL diluente	1,5mL diluente 1,5mL←da A3	1,5mL diluente 1,5mL←da A4	1,5mL diluente 1,5mL←da A5	1,5mL diluente 1,5mL←da C1
B					
C	2,5mL campione (+ 250μL OAS se acqua dolce)				
D					

Fig. 3.1 a Schematizzazione diluizioni campione

Terminati i 15 minuti la sospensione batterica è stata risospesa in F5 e 100μL sono stati introdotti nei pozzetti lasciati vuoti ovvero in B1, B2, B3, B4, B5, D1. B1 è stato quindi introdotto nel pozzetto di lettura “read” ed è stata effettuata la lettura (I_0) delle cuvette seguendo lo schema previsto dal PC.

Terminata la lettura dell' I_0 di tutte le cuvette, sono stati prelevati 900μL dalla cuvetta in A1 e trasferiti nella cuvetta in B1; la stessa sequenza è stata ripetuta per le cuvette in A2, A3, A4, A5 e C1, così come schematizzato in *Figura 3.1. b*

	1	2	3	4	5
A	900μL	900μL	900μL	900μL	900μL
B	100μL ↓	100μL ↓	100μL ↓	100μL ↓	100μL ↓
C	900μL				
D	100μL ↓				

Fig. 3.1 b Schematizzazione diluizioni campione

3.2.3 Espressione del risultato

Il risultato può essere espresso come: valore peggiore di EC_{50} nei tre tempi di esposizione oppure come valore peggiore di EC_{20} nei tre tempi di esposizione, oppure come % di inibizione, oppure come presenza/assenza di tossicità, a seconda di quanto richiesto dalla normativa vigente o dal cliente.

Generalmente, a meno che non venga chiesto altrimenti, i risultati sono espressi seguendo le sottoelencate regole:

- Il risultato si esprime come EC_{50}
- Nel caso in cui la EC_{50} di un campione sia superiore al 100%, il risultato viene espresso anche come EC_{20} , se calcolabile.
- Quando la percentuale di inibizione è superiore o uguale al 20% ma non è calcolabile l' EC_{20} , il risultato si esprime come % di inibizione e viene inserita la seguente nota: “Per il parametro “tossicità acuta con batteri bioluminescenti (*Vibrio fischeri*)” l'effetto tossico è rilevato solo alle concentrazioni più elevate quindi non è possibile eseguire

elaborazioni statistiche.” Deve inoltre essere inserito il numero di repliche con cui è stato eseguito il test.

-
Se la percentuale di effetto è inferiore al 20%, il campione è considerato privo di tossicità.

3.3 Test di tossicità acuta con rotiferi (*Brachionus plicatilis*) su matrice liquida - Metodo: Metodo interno MI/B/05/004 secondo SOP del Rotoxkit M della ditta MicroBioTests Inc.

Il saggio si basa sulla valutazione della mortalità del rotifero *B. plicatilis* (Halbach et al., 1983) in presenza di fonti di stress, rispetto ad un controllo. Il saggio è stato condotto secondo il protocollo sperimentale (Snell, Persoone, 1989) fornito da Microbiotests Inc. produttrice del Rotoxkit test.

Prima di condurre il saggio è stata preparata l'acqua di mare standard aggiungendo ad 800 mL di acqua deionizzata fiale contenenti soluzioni di sali concentrati (NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, MgSO₄, NaHCO₃, H₃BO₃) fornite nel Kit. Lo standard di acqua di mare è stato portato al volume finale di un litro aggiungendo altra acqua deionizzata e conservato al buio in cella frigorifera a +4°C±2°C, fino al momento dell'utilizzo sia come diluente del campione da analizzare che, opportunamente diluito, come terreno per la schiusa delle cisti.

3.3.1 Riattivazione delle cisti

La schiusa delle cisti di *B. plicatilis* è stata allestita 28-30 ore prima dell'inizio del test utilizzando acqua di mare a salinità ridotta (25 ppm) preparata mescolando 5,7 mL di acqua di mare standard con 4,3 mL di acqua deionizzata. Il contenuto di una fiala di cisti di *B. plicatilis* è stato svuotato nel pozzetto di schiusa della piastra multipozzetto dove è stato eseguito il test. Tale operazione è stata eseguita avendo cura di risciacquare la fiala per raccogliere le eventuali cisti rimaste all'interno e verificando che la maggior parte delle cisti fosse sommersa dopo aggiunta di 2 mL di acqua di marea a salinità ridotta. La piastra è stata, quindi, coperta con parafilm ed incubata a 25°C±1°C per 28 ore con illuminazione continua (fonte luminosa di 3000-4000 Lux).

3.3.2 Conduzione del saggio

Il test è basato su un controllo e su 5 diluizioni del campione, ognuna con 6 repliche di 5 organismi ed è considerato valido se la mortalità del controllo non supera il 10%.

Il saggio è stato effettuato in una speciale piastra multipozzetto in PVC che contiene oltre un pozzetto di schiusa, 6 pozzetti di risciacquo e 36 pozzetti test, ordinati orizzontalmente in colonne da A ad F e in righe da X (controllo) e da 1 a 5 (per le varie diluizioni). La distribuzione delle soluzioni test è iniziata dal controllo negativo (riga X, in alto) fino alla concentrazione più alta (riga 5, in basso). Sono stati aggiunti 0,7 mL di acqua standard nel pozzetto di risciacquo e 0,3 mL nei pozzetti test per il controllo negativo, le stesse quantità delle varie diluizioni nei rispettivi pozzetti numerati. Con l'aiuto di uno stereomicroscopio sono stati trasferiti circa 50 rotiferi dal pozzetto di schiusa a quello di risciacquo del controllo e ripetendo l'operazione nelle file dalla 1 alla 5. Dopo circa un'ora, per permettere ai rotiferi di adattarsi al cambiamento di salinità, sono stati trasferiti in sequenza, 5 rotiferi dal pozzetto di risciacquo in ognuno dei 6 pozzetti test, ripetendo l'operazione per le file dalla 1 alla 5. La

piastra è stata, quindi, nuovamente coperta con il Parafilm e con il coperchio in plastica ed incubata a $25^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ al buio.

Dopo 24 ore è stato effettuato il conteggio dei rotiferi morti in ogni pozzetto (considerando come morti gli organismi immobili in 5 secondi di osservazione). E' stata, infine, calcolata la percentuale di mortalità.

3.3.3 Espressione del risultato

Il risultato è stato espresso come: percentuale di mortalità.

3.4 Test di tossicità acuta con *Artemia* (*Artemia* sp.) su matrice liquida - Metodo: APAT IRSA CNR 8060 Manuale 29/03: 2003

Il metodo consente di valutare la tossicità acuta di campioni acquosi o di estratti provenienti o afferenti a corpi idrici marini o salmastri utilizzando come risposta l'immobilizzazione del crostaceo marino *Artemia* sp.

3.4.1 Riattivazione delle cisti

La riattivazione delle cisti deve avvenire circa 48 ore prima del saggio. A tal fine in una piastra Petri (5 cm di diametro) sono stati aggiunti 12 mL di soluzione salina con una quantità di cisti pari a 100 mg . La piastra è stata esposta per almeno un'ora a $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ e a 3000-4000 lux di intensità luminosa. Successivamente le cisti sono state incubate al buio alla stessa temperatura, per 24 ore. Il giorno successivo le larve schiuse sono state trasferite in una nuova piastra di Petri riempita con 12 mL di soluzione salina e mantenuta per altre 24 ore alla stessa temperatura.

3.4.2 Conduzione del saggio

Varie procedure di conduzione possono essere adottate a seconda che sia noto (saggio definitivo) o no (saggio preliminare) l'ambito di concentrazioni entro cui ci si aspetta di rilevare l'effetto tossico dell'acqua di scarico o degli estratti da analizzare. Per campioni poco tossici o per corpi idrici superficiali si consiglia di adottare la procedura di saggio a 96 ore, mentre per le acque di scarico quella a 24 ore.

3.4.3 Saggio preliminare

Quando sia ignota la tossicità del campione da analizzare occorre procedere saggiando un ampio intervallo di diluizioni. Si consiglia di saggiare, oltre alla soluzione controllo, il campione tal quale e almeno cinque diluizioni successive 1:10 con la soluzione diluente, pari al 100%, 10%, 1%, 0,1% e 0,01% del campione.

Per ogni singolo test sono state utilizzate piastre a 24 posti (6 righe per 4 colonne). Nella prima riga è stato aggiunto 1 mL della soluzione di controllo, nelle successive righe il campione e le relative diluizioni. Sono stati trasferiti quindi nella prima colonna, con una pipetta in plastica, una cinquantina di Artemie allo stadio larvale II e III prelevate dalla piastra Petri. Sono stati trasferiti quindi nelle colonne 2-3-4 i naupli in numero di 10 per ciascun

pozzetto e per un totale di 30 individui per ciascuna diluizione, avendo cura di lavare in acqua deionizzata la pipetta prima di passare da una riga a quella successiva. La piastra è stata chiusa con uno strato di parafilm e con il relativo coperchio ed incubata alla temperatura di $25^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ per 24 ore al buio.

Il giorno successivo la piastra è stata collocata al binocolare al fine di contare gli organismi vivi sul numero totale degli organismi iniziali. Le larve si considerano morte quando rimangono immobili per almeno 10 secondi continui di osservazione. Se la mortalità della soluzione di controllo è superiore al 10% il saggio non è valido.

Al termine della prova preliminare è generalmente possibile individuare un ambito di concentrazioni entro cui procedere per il successivo saggio definitivo. Di norma tale intervallo è compreso tra la concentrazione che causa la completa inibizione della motilità del crostaceo e quella che non inibisce tale attività.

3.4.4 Saggio definitivo a 96 ore

Per campioni poco tossici (cioè con percentuale di inibizione della motilità inferiore al 50%) è necessario prolungare la durata del saggio a 96 ore.

Dopo la riattivazione delle cisti, 10 naupli allo stadio larvale II-III sono stati trasferiti in beaker da 50 mL riempiti con 40 mL di soluzione test. Nel nostro caso i campioni sono stati saggiati tal quali in tre repliche. Nel saggio è stata utilizzata anche la soluzione di controllo. I beaker sono stati chiusi con parafilm e tenuti a $25^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ con un ciclo di illuminazione di 14:10 luce:buio. I naupli sono stati alimentati durante il saggio. Ogni 24 ore dall'inizio del saggio è stato registrato il numero di individui vivi sul totale di quelli posti in esperimento.

3.4.5 Espressione del risultato

Il risultato può essere espresso come percentuale di mortalità.

3.5 Trattamento del campione

3.5.1 Campioni liquidi (scarichi)

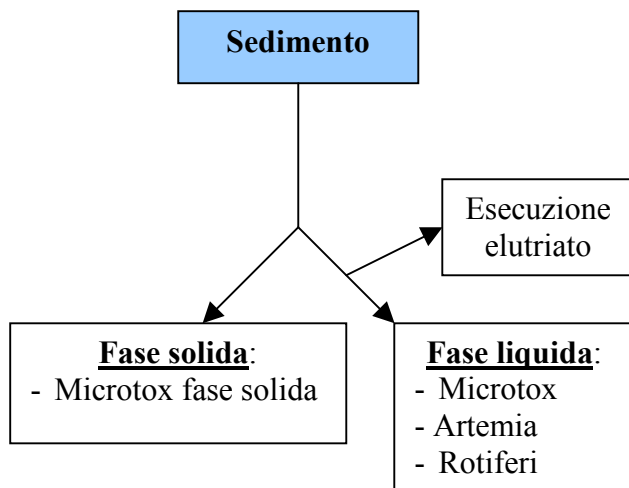
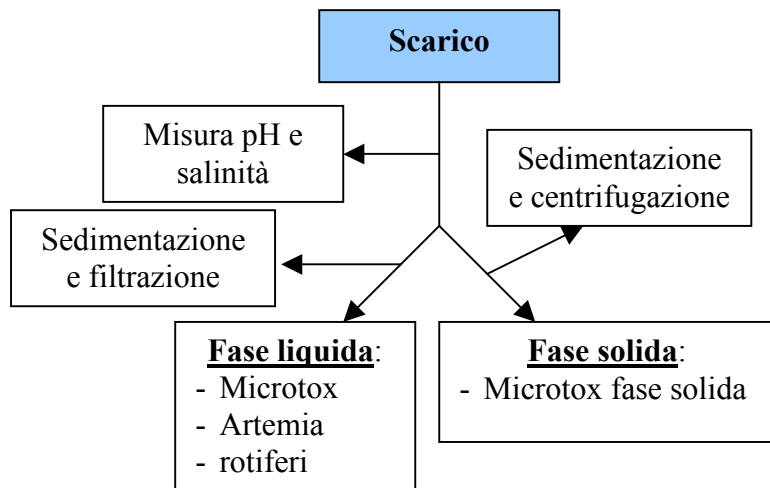
Appena arrivati in laboratorio è stato subito misurato il pH e la salinità dei campioni. Dopo 24 ore, con l'aiuto di una pipetta, è stato recuperato il sedimento che nel frattempo è precipitato sul fondo. La sospensione che si ottiene è stata centrifugata a 3000 rpm per 10 minuti per separare la parte solida da quella liquida. Eliminato il sovrantante, il sedimento è pronto per il test microtox in fase solida (vedi fig. 3.2). Sullo scarico tal quale dopo sedimentazione e filtrazione, sono stati allestiti il test microtox (fase liquida) ed i saggi con Artemia e Rotiferi.

3.5.2 Campioni solidi (sedimenti e sabbie)

Sul sedimento tal quale è stato eseguito il test microtox in fase solida (vedi fig. 3.1), mentre sull'elutriato sono stati effettuati il test microtox (fase liquida) ed i saggi con Artemia e Rotiferi.

L'elutriato è stato ottenuto agitando il sedimento con acqua marina standard (1/4 peso/volume) per 60 minuti e centrifugando poi la sospensione a 3000rpm per 10 minuti. L'elutriato è il sovrantante ottenuto dalla centrifugazione (vedi fig. 3.2).

Figura 3.2 – Schema del trattamento dei campioni e analisi per singola matrice



3.6 Classe di tossicità

3.6.1. Criteri per la classificazione dei sedimenti

Di seguito si riporta la tabella 3.1 ai fini della classe di tossicità dei sedimenti (estratto modificato dal documento APAT ICRAM (2007) – “Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini”). Gli stessi criteri sono stati utilizzati per classificare i campioni di sedimento analizzati, e per analogia sono stati adottati per classificare i solidi presenti negli scarichi.

Tabella 3.1 – Classe di tossicità dei sedimenti marini in funzione della specie utilizzata nel saggio ecotossicologico

SPECIE	CLASSE A Tossicità assente o trascurabile	CLASSE B Tossicità media	CLASSE C Tossicità alta	CLASSE D Tossicità molto alta
<i>Vibrio fischeri</i> (elutriato)	EC ₂₀ ≥ 90% %inibizione <20	EC ₂₀ < 90% e EC ₅₀ ≥ 90% 20 < %inibizione ≤ 40	20% ≤ EC ₅₀ < 90% 40 < %inibizione ≤ 80	EC ₅₀ < 20% %inibizione > 80
<i>Vibrio fischeri</i> (sedimento)	STI ≤ 3	3 < STI ≤ 6	6 < STI ≤ 12	STI > 12
<i>Brachionus plicatilis</i>	EC ₂₀ ≥ 90% Mortalità < 20	EC ₂₀ < 90% e EC ₅₀ > 100%	40% ≤ EC ₅₀ < 100%	EC ₅₀ < 40%
<i>Artemia franciscana</i>	EC ₂₀ ≥ 90% Mortalità < 20	EC ₂₀ < 90% e EC ₅₀ > 100%	40% ≤ EC ₅₀ < 100%	EC ₅₀ < 40%

3.6.2. Criteri per la classificazione dei reflui

La normativa vigente prevede per il controllo delle acque reflue industriali che il saggio di tossicità acuta sia obbligatorio (nota 5 della tab 3 dell'allegato 5 del d.lgs 152/06).

Il test con *D. magna* è considerato il test di elezione per valutare la tossicità delle acque reflue industriali, infatti i valori limite, del parametro della tabella 3 definito saggio di tossicità acuta, diversi a seconda che lo scarico si immetta in acque superficiali o in pubblica fognatura, sono definiti con evidente riferimento alla prova di tossicità acuta eseguita con questo crostaceo. Per gli scarichi in acque superficiali, il campione non è accettabile quando dopo 24 ore il numero di organismi immobili è uguale o maggiore del 50% del totale. *D. magna* è un organismo di acqua dolce e risulta, quindi, sensibile alla salinità. Numerosi lavori (Arner e Koivisto, 1993; Schuytema et al., 1997) hanno indagato gli effetti della salinità su questi cladoceri. Da queste indagini risulta che *Daphnia* cresce e si riproduce senza problemi in acque con salinità fino al 4‰. Per valutare la tossicità, un documento EPA (EPA, 1991) consiglia di usare organismi d'acqua dolce per quei campioni che presentano una salinità inferiore all'1‰. Testi di tossicità acuta eseguiti nel nostro laboratorio con soluzioni a

salinità crescente, hanno confermato che la massima salinità tollerata nel test di tossicità acuta è del 6‰ affinché non si verifichi nessun effetto. L'elevata salinità degli effluenti di alcuni scarichi, di norma superiore al 6‰, può interferire nel test di tossicità effettuato con *D. magna*. La tossicità di campioni acquosi o di estratti acquosi di campioni solidi viene calcolata dalle curve concentrazione-effetto utilizzando la regressione lineare e viene espressa come LC50 (concentrazione che induce l'effetto letale nel 50% della popolazione) o come EC50 (concentrazione che produce il 50% dell'effetto). La tossicità è espressa come concentrazione del campione in percentuale. Es LC50=25% significa che il campione di scarico se diluito 4 volte (25% utilizzato nel test) immobilizza il 50% degli organismi.

I valori di L(E)C50 vengono convertiti in unità tossiche (TU) per ottenere una espressione di tossicità dove ad TU più elevate corrisponde una tossicità più elevata e non vice versa (come nel caso di LC50 ed EC50). La conversione è ottenuta con la seguente formula:

$$TU=100\%/L(E)C50$$

Ritornando alla normativa il valore limite, del quale non è indicata l'unità di misura, tradotto in termini numerici e nelle unità di misura correntemente utilizzate in tossicologia ambientale e come sopra riportato, corrisponde al seguente valore: EC50_{24h} =100% (Unità tossiche 1). EC50_{24h} è la concentrazione efficace dello scarico capace di provocare l'effetto tossico nel 50% della popolazione esposta nel periodo di 24 ore. Tuttavia, essendo *D. magna* un organismo di acqua dolce, sensibile quindi alla salinità, come riportato precedentemente è stato necessario utilizzare organismi idonei per scarichi di acqua salata, quali batteri bioluminescenti (*V. fischeri*, batterio marino), *Artemia franciscana* e *Brachionus Plicatilis*. Non essendo riportato nella tabella 3 il limite per saggi diversi da *D. magna* si è ritenuto riportare il risultato ad Unità Tossiche per rendere possibile un confronto rispetto al valore limite della normativa stessa.

Per il tests con *D. magna* il limite è superato quando il valore risulta essere uguale o maggiore di una UT, analogamente potrà essere fatto lo stesso ragionamento per gli altri test una volta che il risultato sia stato riportato in UT.

Secondo la normativa vigente in caso di esecuzione di più test di tossicità deve essere considerato il risultato peggiore (nota 5 della tab 3 dell'allegato 5 del D.Lgs 152/06)

Questo tipo di impostazione è quello proposto nel lavoro di Persoone et al (2003) per la classificazione dei reflui in 5 classi sulla base di una scala crescente di tossicità del campione attribuita utilizzando come riferimento il valore più elevato di UT evidenziate in uno dei saggi utilizzati nella batteria. Inoltre, questa classificazione consente di attribuire il peso percentuale del grado di tossicità all'interno della classe. Di seguito si descrivono le 5 classi di qualità:

Classe I: campione privo di tossicità acuta-nessuno dei test evidenzia effetto tossico

Classe II campione debolmente tossico-la percentuale di effetto evidenziata in almeno un test è significativamente più alta del controllo, ma rimane al di sotto del 50%(< 1UT). Il 20% di effetto è considerata la minima % in grado di indurre un impatto tossico significativo. Il 20% corrisponde a 0.4 UT (dal momento che il 50% di effetto =1UT, 20%=0.4 UT, il 30%=0.6 ed il 40%=0.8)

Classe III campione tossico-si evidenzia un effetto ≥ 50% in almeno un test, ma nel campione diluito 10 volte l'effetto è < 50% (=1-10 UT)

Classe IV-campione molto tossico -si evidenzia un effetto del 50% anche nel campione diluito 10 volte in almeno un test, ma non se diluito 100 volte (=10-100 UT)

Classe V campione estremamente tossico- si evidenzia un effetto del 50% nel campione diluito 100 volte per almeno un test (≥ 100 UT)

Tabella 3.2 – Classe di tossicità dei reflui

Classe	UT	Tossicità
I	$<0,4$	Non tossico
II	$0,4 \leq UT < 1$	Debolmente tossico
III	$1 \leq UT < 10$	Tossico
IV	$10 \leq UT < 100$	Molto tossico
V	≥ 100	Estremamente tossico

3.6.2.1 Calcolo del peso percentuale della tossicità all'interno di una classe

I criteri per attribuire il punteggio a ciascun test sono i seguenti:

- effetto tossico non significativo= score 0
- effetto tossico significativo, ma $UT < 1$ = score 1
- 1-10 UT= score 2
- 10-100 UT= score 3
- >100 UT= score 4

Il calcolo del punteggio della classe è effettuato sommando i test score ottenuti dai saggi effettuati e dividendo per il numero dei saggi eseguiti, infine il peso % della tossicità all'interno della classe= (punteggio della classe)/(il punteggio massimo raggiunto)x100

4 RISULTATI

4.1 Risultati scarichi (analisi acque)

Di seguito (tabelle 4.1, 4.2, 4.3) sono riportati in dettaglio i risultati dei campioni prelevati nei tre punti degli scarichi ottenuti sulla matrice acquosa privata della componente solida.

I campioni sono stati classificati sulla base del saggio che ha evidenziato le UT maggiori seguendo i criteri riportati nel paragrafo 3.6.2.; è stato inoltre calcolato il peso % della tossicità all'interno della classe secondo quanto riportato al punto 3.6.2.1.

Tabella 4.1 – Risultati scarico sodiera fosso Bianco

	6/6/2011	20/6/2011	25/7/2011	8/8/2011	22/8/2011	5/9/2011
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti (% massimo effetto)	26,95% 0,4 ≤ UT < 1	39,75% 0,4 ≤ UT < 1	41,49% 0,4 ≤ UT < 1	41,03% 0,4 ≤ UT < 1	20,57% 0,4 ≤ UT < 1	<20% UT < 0,4
Tossicità acuta con <i>Artemia sp.</i> % effetto (mortalità)	0	0	0	0	0	0
Tossicità acuta con rotiferi (<i>B. plicatilis</i>) .% effetto (mortalità)	0	0	0	0	0	0
Classe	II	II	II	II	II	I
Tossicità	Debolmente tossico	Debolmente tossico	Debolmente tossico	Debolmente tossico	Debolmente tossico	Assenza di tossicità
Peso % della tossicità All'interno della classe di appartenenza	33,3%	33,3%	33,3%	33,3%	33,3%	-
Salinità	>50‰	>50‰	>50‰	>50‰	>50‰	>50‰
pH	9,25	8,95	9,10	9,28	8,65	9,17

Come si osserva nella tabella 4.1, 5 campioni su 6 prelevati allo scarico sodiera sono risultati debolmente tossici con un peso % di tossicità all'interno della II classe piuttosto basso (33,3%).

Allo scarico generale (tabella 4.2) 4 campioni su 6 hanno ottenuto la stessa classificazione e lo stesso peso %, mentre soltanto 1 campione su 6 è risultato appartenere alla classe III, ma con un peso % basso 33,3%. Infine, per quanto riguarda lo scarico finale (tabella 4.3) 4 campioni su 6 sono risultati privi di tossicità, mentre 2 su 6 sono risultati debolmente tossici con un peso % basso del 33,3%. In sostanza, soltanto un campione prelevato allo scarico generale è risultato tossico, ma con % di effetto molto vicina al limite inferiore della classe e

con un peso % di tossicità all'interno della classe basso. Infatti, soltanto un saggio su tre è risultato positivo.

Tabella 4.2 – Risultati scarico generale confluenza fosso Bianco fosso Lumaio acque

	6/6/2011	20/6/2011	25/7/2011	8/8/2011	22/8/2011	5/9/2011
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti (% massimo effetto)	49,23%	27,79%	53,42%	38,67%	<20%	39,63%
	0,4 ≤ UT < 1	0,4 ≤ UT < 1	1 ≤ UT < 10	0,4 ≤ UT < 1	UT < 0,4	0,4 ≤ UT < 1
Tossicità acuta con <i>Artemia sp.</i> % effetto (mortalità)	0	0	0	0	0	0
Tossicità acuta con rotiferi (<i>B. plicatilis</i>) .% effetto (mortalità)	0	0	0	0	0	0
Classe	II	II	III	II	I	II
Tossicità	Debolmente tossico	Debolmente tossico	Tossico	Debolmente tossico	Assenza di tossicità	Debolmente tossico
Peso % della tossicità All'interno della classe di appartenenza	33,3%	33,3%	33,3%	33,3%		33,3%
Salinità	>50‰	>50‰	>50‰	>50‰	>50‰	>50‰
pH	9,34	8,64	9,25	9,32	7,83	8,97

Tabella 4.3 – Risultati scarico finale a mare

	6/6/2011	20/6/2011	25/7/2011	8/8/2011	22/8/2011	5/9/2011
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti (% massimo effetto)	<20%	<20%	30,21%	33,45%	<20%	<20%
	UT < 0,4	UT < 0,4	0,4 ≤ UT < 1	0,4 ≤ UT < 1	UT < 0,4	UT < 0,4
Tossicità acuta con <i>Artemia sp.</i> % effetto (mortalità)	0	0	0	0	0	0
Tossicità acuta con rotiferi (<i>B. plicatilis</i>) .% effetto (mortalità)	0	0	0	0	0	0
Classe	I	I	II	II	I	I
Tossicità	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	Debolmente tossico	Debolmente tossico	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità
Peso % della tossicità All'interno della classe di appartenenza			33,3%	3,3%		
Salinità	>50‰	>50‰	>50‰	>50‰	45.6‰	>50‰
pH	8,50	8,36	9,23	8,91	8,20	9,11

Dal momento che le acque reflue sono caratterizzate da pH elevato e elevata salinità, sui campioni che hanno evidenziato una percentuale di effetto >20% con i batteri bioluminescenti, l'analisi è stata ripetuta eseguendo sul campione la correzione sia del pH che della salinità, portandoli rispettivamente a pH 7,20 e salinità 35‰. I risultati, riportati nella tabelle 4.1b, 4.2b e 4.3b, hanno dimostrato assenza di tossicità in tutti i campioni analizzati, indicando che molto verosimilmente le tracce di tossicità riscontrata risiedono in questi due fattori.

Tabella 4.1 B – Risultati scarico sodiera fosso Bianco-test *V. fischeri* con pH e salinità corretti.

	6/6/2011	20/6/2011	25/7/2011	8/8/2011	22/8/2011	5/9/2011
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti (% massimo effetto)	<20% UT<0,4	<20% UT<0,4	<20% UT<0,4	<20% UT<0,4	<20% UT<0,4	
Tossicità acuta con <i>Artemia sp.</i> % effetto (mortalità)	0	0	0	0	0	
Tossicità acuta con rotiferi (<i>B. plicatilis</i>) .% effetto (mortalità)	0	0	0	0	0	
Classe	II	II	II	II	II	
Tossicità	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	
Salinità	35‰	35‰	35‰	35‰	35‰	
pH	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	

Tabella 4.1 B– Risultati scarico generale confluenza fosso Bianco fosso Lumaio acque test *V. fischeri* con pH e salinità corretti.

	6/6/2011	20/6/2011	25/7/2011	8/8/2011	22/8/2011	5/9/2011
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti (% massimo effetto)	<20% UT<0.4	<20% UT<0.4	<20% UT<0.4	<20% UT<0.4		<20% UT<0.4
Classe	I	I	I	I		I
Tossicità	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità		Assenza di tossicità
Salinità	35‰	35‰	35‰	35‰		35‰
pH	7,20	7,20	7,20	7,20		7,20

Tabella 4.3 B – Risultati scarico finale a mare test *V. fischeri* con pH e salinità corretti.

	6/6/2011	20/6/2011	25/7/2011	8/8/2011	22/8/2011	5/9/2011
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti (% massimo effetto)			<20% UT<0,4	<20% UT<0,4		
Classe			II	II		
Tossicità			Assenza di tossicità	Assenza di tossicità		
Salinità			35‰	35‰		
pH			7,20	7,20		

4.2 Risultati scarichi-solidi sospesi

I solidi sospesi di tutti i campioni di scarichi analizzati hanno evidenziato assenza di tossicità (STI<1) in 5 campioni su 6. I campioni prelevati il 20.06.11 hanno evidenziato una valore di STI >1, ma comunque sempre <3 (valore massimo repertato 1,68 allo scarico generale), che è il valore riferito a tossicità trascurabile (APAT-ICRAM, 2007).

Tabella 4.2 – Risultati sodiera fosso bianco

	6/6/2011	20/6/2011	25/7/2011	8/8/2011	22/8/2011	5/9/2011
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti – fase solida (STI)	<1	1,0897	<1	<1	<1	<1
Classe	A	A	A	A	A	A
Tossicità	assente o trascurabile	assente o trascurabile	assente o trascurabile	assente o trascurabile	assente o trascurabile	assente o trascurabile

Tabella 4.3 – Risultati scarico generale confluenza fosso Bianco fosso Lumaio sedimenti

	6/6/2011	20/6/2011	25/7/2011	8/8/2011	22/8/2011	5/9/2011
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti – fase solida (STI)	<1	1,6802	<1	<1	<1	<1
Classe	A	A	A	A	A	A
Tossicità	assente o trascurabile	assente o trascurabile	assente o trascurabile	assente o trascurabile	assente o trascurabile	assente o trascurabile

Tabella 4.4 – Risultati scarico finale a mare

	6/6/2011	20/6/2011	25/7/2011	8/8/2011	22/8/2011	5/9/2011
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti – fase solida (STI)	<1	1,1439	<1	<1	<1	<1
Classe	A	A	A	A	A	A
Tossicità	assente o trascurabile	assente o trascurabile	assente o trascurabile	assente o trascurabile	assente o trascurabile	assente o trascurabile

4.3 Risultati sedimenti e sabbie (analisi sedimenti ed elutriati)

Di seguito (tabelle 4.4, 4.5, 4.6) sono elencati in dettaglio i risultati dei tre punti di campionamento.

I valori di EC₂₀ e EC₅₀ del parametro “Tossicità acuta con batteri bioluminescenti”, sono stati calcolati per estrapolazione in quanto l'effetto tossico è rilevato solo alle concentrazioni più elevate.

I saggi effettuati sugli elutriati con *Artemia* sp e *Brachionus* sp sono risultati negativi in tutti i campioni analizzati, mentre quelli effettuati con *V. fischeri* hanno evidenziato tossicità media in 2 campioni su 6 nei campioni 100 m a nord e in 1 su 6 nei campioni 100 m a sud, utilizzando i criteri riportati nel paragrafo 3.6.1. Va, inoltre, sottolineato che il saggio risulta negativo quando il pH > 8.5 dei tre campioni tossici viene neutralizzato in laboratorio.

Il saggio su fase solida con batteri bioluminescenti ha dato esito negativo in tutti i campioni analizzati (STI<1)

Tabella 4.4 – Risultati sedimenti prelevati in prossimità confluenza fosso a mare

	6/6/2011	20/6/2011	25/7/2011	8/8/2011	22/8/2011	5/9/2011
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti (% massimo effetto) (su elutriato)	32,17%	21,06% (EC ₂₀ = 87,55%) (EC ₅₀ = 156,60%)	36,15% (EC ₂₀ = 70,62%) (EC ₅₀ = 104,60%)	< 20%	< 20%	< 20%
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti (% massimo effetto) (su elutriato con pH corretto a 7,2)	< 20%	< 20%	< 20%	Non eseguito	Non eseguito	Non eseguito
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti – fase solida (STI)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Tossicità acuta con <i>Artemia sp.</i> (su elutriato)	0	0	0	0	0	0
Tossicità acuta con rotiferi (<i>B. plicatilis</i>) (su elutriato)	0	0	0	0	0	0
pH elutriato	8,76	8,55	8,81	8,35	8,06	8,28
	6/6/2011	20/6/2011	25/7/2011	8/8/2011	22/8/2011	5/9/2011
Classe-tossicità	Classe B Tossicità media	Classe B Tossicità media	Classe B Tossicità media	Classe A Tossicità assente	Classe A Tossicità assente	Classe A Tossicità assente
(pH elutriato corretto a 7,2)	Classe A Tossicità assente	Classe A Tossicità assente	Classe A Tossicità assente			

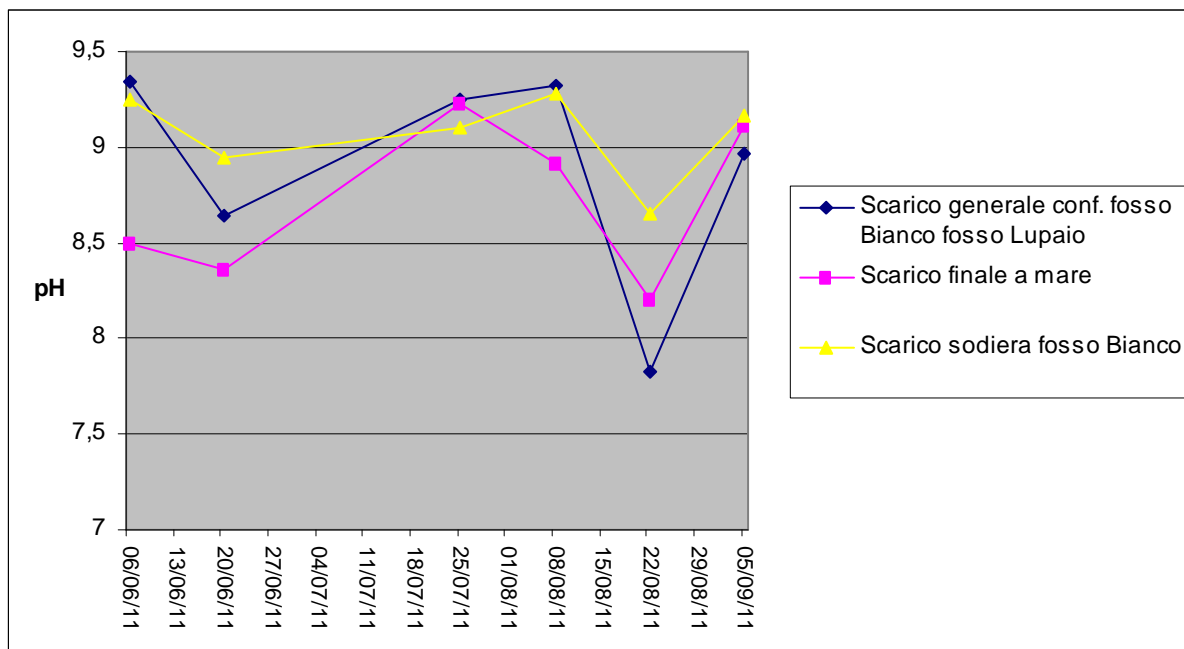
Tabella 4.5 – Risultati sedimenti prelevati 100m a nord scarico a mare

	6/6/2011	20/6/2011	25/7/2011	8/8/2011	22/8/2011	5/9/2011
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti (% massimo effetto) (su elutriato)	21,21%	23,00% (EC ₂₀ = 75,60%) (EC ₅₀ = 222,00%)	< 20%	< 20%	< 20%	< 20%
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti (% massimo effetto) (su elutriato con pH corretto a 7,2)	< 20%	< 20%	Non eseguito	Non eseguito	Non eseguito	Non eseguito
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti – fase solida (STI)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Tossicità acuta con <i>Artemia sp.</i> (su elutriato) % mortalità	0	0	0	0	0	0
Tossicità acuta con rotiferi (<i>B. plicatilis</i>) (su elutriato)%mortalità	0	0	0	0	0	0
pH elutriato	8,71	8,62	8,43	8,42	8,18	7,83
	6/6/2011	20/6/2011	25/7/2011	8/8/2011	22/8/2011	5/9/2011
Classe-tossicità	Classe B Tossicità media	Classe B Tossicità media	Classe A Tossicità assente	Classe A Tossicità assente	Classe A Tossicità assente	Classe A Tossicità assente
Classe-tossicità (pH elutriato corretto a 7,2)	Classe A Tossicità assente	Classe A Tossicità assente				

Tabella 4.6 – Risultati sedimenti prelevati 100m a sud scarico a mare

	6/6/2011	20/6/2011	25/7/2011	8/8/2011	22/8/2011	5/9/2011
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti (% massimo effetto) (su elutriato)	< 20%	< 20%	< 20%	23,60% (EC ₂₀ = 81,10%) (EC ₅₀ = 160,40%)	< 20%	< 20%
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti (% massimo effetto) (su elutriato con pH corretto a 7,2)	Non eseguito	Non eseguito	Non eseguito	< 20%	Non eseguito	Non eseguito
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti – fase solida (STI)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Tossicità acuta con <i>Artemia sp.</i> (su elutriato)% mortalità	0	0	0	0	0	0
Tossicità acuta con rotiferi (<i>B. plicatilis</i>) (su elutriato)% mortalità	0	0	0	0	0	0
pH elutriato	8,47	8,42	8,27	8,52	8,11	8,16
	6/6/2011	20/6/2011	25/7/2011	8/8/2011	22/8/2011	5/9/2011
Classe-tossicità	Classe A Tossicità assente	Classe A Tossicità assente	Classe A Tossicità assente	Classe B Tossicità media	Classe A Tossicità assente	Classe A Tossicità assente
Classe-tossicità (pH elutriato corretto a 7,2)				Classe A Tossicità assente		

Tabella 4.7 – *Andamento del pH dell'acqua di scarico nei tre punti di campionamento*



Punto di campionamento	pH						pH ottimale
	06/06	20/06	25/07	08/08	22/08	05/09	
scarico generale confluenza fosso Bianco fosso Lupaio	9,34	8,64	9,25	9,32	7,83	8,97	6 – 8,5
scarico finale a mare	8,50	8,36	9,23	8,91	8,20	9,11	
scarico sodiera fosso Bianco	9,25	8,95	9,10	9,28	8,65	9,17	

Tabella 4.8 – Concentrazione della pelite nella frazione solida delle acque di scarico

Punto campionamento	Data campionamento	% pelite
scarico generale confluenza fosso Bianco fosso Lupaio	06/06/2011	95,71
scarico finale a mare	06/06/2011	90,91
scarico sodiera fosso Bianco	06/06/2011	97,5
scarico generale confluenza fosso Bianco fosso Lupaio	20/06/2011	96,32
scarico finale a mare	20/06/2011	87,93
scarico sodiera fosso Bianco	20/06/2011	90,34
scarico generale confluenza fosso Bianco fosso Lupaio	25/07/2011	89,95
scarico finale a mare	25/07/2011	91,61
scarico sodiera fosso Bianco	25/07/2011	90,88
scarico generale confluenza fosso Bianco fosso Lupaio	08/08/2011	96,72
scarico finale a mare	08/08/2011	95,24
scarico sodiera fosso Bianco	08/08/2011	93,46
scarico generale confluenza fosso Bianco fosso Lupaio	22/08/2011	89,73
scarico finale a mare	22/08/2011	92,53
scarico sodiera fosso Bianco	22/08/2011	95,42
scarico generale confluenza fosso Bianco fosso Lupaio	05/09/2011	>90%
scarico finale a mare	05/09/2011	>90%
scarico sodiera fosso Bianco	05/09/2011	>90%

5 CONCLUSIONI

5.1 Scarichi

Gli scarichi sono caratterizzati da elevata salinità (>50‰), da elevato pH (>8.5) e da una notevole quantità di solidi sospesi con % di pelite >90%. L'andamento del pH è riportato nella tabella 4.7.

La componente degli scarichi privata dei solidi sospesi è risultata priva di tossicità acuta sia per *Artemia* sp. che per *Brachionus* sp. in tutti i campioni analizzati.

La tossicità rilevata con *Vibrio fischeri* nella quasi totalità dei campioni analizzati (5 su 6) prelevati allo scarico sodiera e scarico generale, nonché in misura minore allo scarico finale in mare (2 su 6), sembra essere correlata soprattutto con il pH. Infatti, quando il campione presenta il pH nel range ottimale di applicabilità del saggio la % di inibizione della bioluminescenza risulta <20 (assenza di tossicità). A conferma di ciò, quando viene neutralizzato in laboratorio il pH > 8.5 e riportata al 35‰ la salinità dei campioni positivi, il saggio risulta negativo. Soltanto i campioni prelevati il 5 settembre allo scarico sodiera e allo scarico generale, pur presentando un pH >8,5, rispettivamente 9,17 e 9,11 hanno evidenziato assenza di tossicità senza correzione del pH e della salinità.

I solidi sospesi di tutti gli scarichi analizzati hanno evidenziato assenza di tossicità (STI<1) in 5 campioni su 6. I campioni prelevati il 20.06.11 hanno evidenziato un valore di STI >1, ma comunque sempre <3 (valore massimo reperito 1,68 allo scarico generale), che è il valore riferito a tossicità trascurabile (APAT-ICRAM, 2007).

5.2 Sedimenti e sabbie

5.2.1 Le analisi sono state effettuate sui sedimenti prelevati in prossimità della confluenza nel fosso a mare.

I saggi effettuati sugli elutriati con *Artemia* sp e *Brachionus* sp sono risultati negativi in tutti i campioni analizzati, mentre quelli effettuati con *V. fischeri* hanno evidenziato tossicità media nel 50% dei campioni analizzati (3 su 6). La tossicità riscontrata, anche in questo caso sembra essere correlata soprattutto con il pH, infatti, quando viene neutralizzato in laboratorio il pH > 8.5 dei 3 campioni con tossicità evidente, il saggio risulta negativo.

Il saggio su fase solida con batteri bioluminescenti ha dato esito negativo in tutti i campioni analizzati (STI<1)

5.2.2 Le analisi sono state effettuate sulle sabbie prelevate 100 m a nord ed a sud dello scarico in mare..

I saggi effettuati sugli elutriati con *Artemia* sp e *Brachionus* sp sono risultati negativi in tutti i campioni analizzati, mentre quelli effettuati con *V. fischeri* hanno evidenziato tossicità media in 2 campioni su 6 nei campioni 100 m a nord e in 1 su 6 nei campioni 100 m a sud. Ancora una volta il saggio risulta negativo quando il pH > 8.5 dei tre campioni tossici viene neutralizzato in laboratorio.

Il saggio su fase solida con batteri bioluminescenti ha dato esito negativo in tutti i campioni analizzati (STI<1)

6 SIGLE E ABBREVIAZIONI

EC ₅₀	Concentrazione efficace sul 50% degli organismi
EC ₂₀	Concentrazione efficace sul 20% degli organismi
ARPAT	Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana
MATTM	Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare
AIA	Environmental Supplemented Authorization
D.Lgs.	Decreto Legislativo
SPT	Solid Phase Test
ICRAM	Istituto Centrale per la Ricerca scientifica e tecnologica Applicata al Mare
APAT	Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici
IRSA CNR	Istituto di Ricerca Sulle Acque – Consiglio Nazionale delle Ricerche
STI	Sediment Toxicity Index
rpm	Giri al minuto (riferito ad una centrifuga)
UT	Unità Tossiche

7 BIBLIOGRAFIA

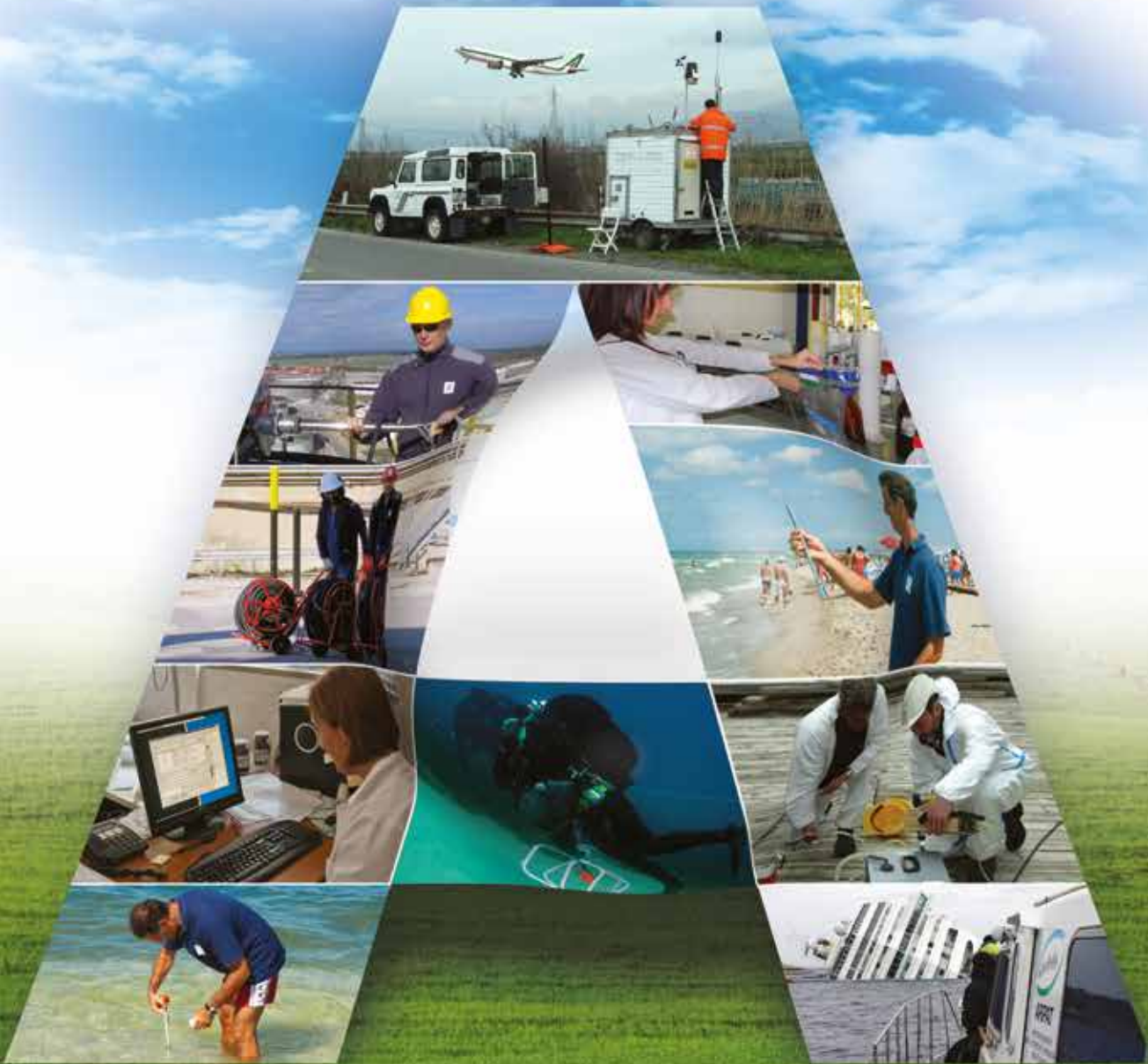
- HALBACH U., WIEBERT M, WESTERMAYER M, WISSEL C. 1983
Population ecology of rotifers as a bioassay tool for ecotoxicological tests in aquatic environments *Ecotox. Envir. Safety* 7:484-513
- APAT ICRAM (2007) – Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini
- APAT IRSA CNR (2003) – Manuale 29/03; metodo 8030
- APAT IRSA CNR (2003) – Manuale 29/03; metodo 8060
- ARNER M., KOIVISTO S. 1993
Effects of salinity on metabolism and life history characterization of *Daphnia magna*
Hydrobiologia 259:69-77
- EPA Technical support document for water quality-based toxics control. 1991
- ICRAM (2001) - Metodi Analitici di Riferimento
- PERSOONE, G., B. MARSALEK, I. BLINOVA, et al. 2003.
A practical and user-friendly toxicity classification system with microbioassays for natural waters and wastewaters. *Environ. Toxicol.* 18:395-402
- SCHUYTEMA, G. S., A. V. NEBEKER, AND T. W. STUTZMAN. 1997.
Salinity tolerance of *Daphnia magna* and potential use for estuarine sediment toxicity tests. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **33**: 194–198
- SNELL TW, PERSOONE G. 1989
Acute toxicity bioassays using rotifers. I. A test for brackish and marine environment with *B. plicatilis* *Aquatic Toxicology* 14:65-80



ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Annuario **2013** dei dati ambientali



www.arpat.toscana.it

Regione Toscana



Monitoraggio marino-costiero

Stato chimico delle acque marino costiere – esiti monitoraggio al 2012

COLONNA D'ACQUA (µg/L)

Anno	Hg	Cr	Ni	As	Cd	Pb	TBT	PBDE**
Corpo idrico: Costa Versilia - Stazione: Marina di Carrara								
2008	0,03	2	3	1	0,2	0,8	<0,01*	-
2009	0,26	4	5	3	0,2	0,3	<0,01*	-
2010	0,06	<1	1	2	0,1	0,6	<0,01*	-
2011	0,06	1	1	2	<0,1	<1	0,0034	-
2012	0,05	1	8	1	0,0	1,2	<0,005*	-
Corpo idrico: Costa del Serchio - Stazione: Nettuno								
2008	<0,03*	3	4	1	0,1	0,6	<0,01*	-
2009	<0,03*	1	4	<1	0,2	0,7	<0,01*	-
2010	0,05	1	1	2	<0,1	0,7	0,0100	-
2011	0,02	1	2	2	<0,1	1,2	0,0068	-
2012	0,06	1	1	1	0,1	0,5	<0,005*	-
Corpo idrico: Costa Pisana - Stazione: Foce Arno								
2008	<0,03*	2	4	2	0,1	0,7	<0,013*	-
2009	0,04	5	5	1	1,9	1,2	<0,013*	-
Corpo idrico: Costa Pisana - Stazione: Fiume Morto								
2010	0,16	1	2	2	0,1	1,4	<0,01*	-
2011	0,02	1	1	3	0,1	<1	0,0088	-
2012	0,05	1	1	1	0,0	0,9	0,0148	-
Corpo idrico: Costa Livornese - Stazione: Livorno								
2010	0,08	1	1	2	0,1	0,6	<0,01*	-
2011	0,01						0,0029	-
2012	0,03	1	5	1	0,1	0,9	<0,005*	-
Corpo idrico: Costa Livornese - Stazione: Antignano								
2008	0,04	2	3	2	0,2	1,3	<0,013*	-
2009	0,06	1	5	2	0,1	1,5	<0,013*	-
2010	0,05	1	1	2	0,1	0,9	<0,01*	-
2011	0,02							-
2012	0,03	1	3	2	0,1	0,7	0,0128	-
Corpo idrico: Costa del Cecina - Stazione: Rosignano Lillatro								
2010	0,85	1	2	2	0,1	0,5		-
2011	0,01							-
2012	0,03	1	3	1	0,0	0,5	0,0075	-
Corpo idrico: Costa del Cecina - Stazione: Marina di Castagneto								
2008	0,09	2	3	1	0,1	1,0	<0,013*	-
2009	0,10	1	<0,1	2	0,1	<2	<0,01*	-
2010	0,10	1	2	2	<0,1	0,3	<0,01*	-
2011	0,02							-
2012	0,04	1	2	1	0,1	0,7	0,0270	-
Corpo idrico: Costa Piombino - Stazione: Marina di Salivoli								
2010								-
2011	<0,01	<0,1	4	2	0,1	0,5	0,0090	-
2012								-

TBT = tributilstagno composti
 PBDE = Eteri di difenile polibromurati
 *il limite di quantificazione del metodo
 è superiore al limite di legge
 ** dati in corso di verifica

valori nei limiti di legge
 valori superiori ai limiti
 campioni non programmati

Limiti di legge (µg/L)

Mercurio	Cromo	Nichel	Arsenico	Cadmio	Piombo	TBT	PBDE
0,01	4	20	5	0,2	7,2	0,0002	0,0002

Monitoraggio marino-costiero SEDIMENTI

Anno	mg/Kg ss							µg/Kg ss										
	As	Cr tot	Cr VI	Cd	Ni	Pb	Hg	TBT	PCB	IPA	B(a)P	B(b)FA	B(ghi)P	B(k)FA	Fluorantene	IP	γHCH	HCH
Corpo idrico: Costa Versilia - Stazione: Marina di Carrara																		
2008	16,0	142		< 0,5	85	22	0,12	<3										
2009	13,0	86		0,97	53	11	0,30	<3										
2010	7,0	69	< 0,5	0,20	53	15	<0,2	3	0,9	209	15							<0,5
2011	17,0	90		0,20	67	18	<0,2		0,0	164	<10	23	11	<10	17	17	<0,1	
2012	13,5	80		0,25	62	16	<0,2	1	3,6	170	15	15	12	<10	14	21		
Corpo idrico: Costa del Serchio - Stazione: Nettuno																		
2008	14,0	131		< 0,5	80	17	0,02	<3										
2009	13,0	114		1,10	74	17	0,38	<3										
2010	12,0	97	< 0,5	0,20	61	16	0,40	4	1,8	286	14							<0,5
2011	15,0	109		0,20	75	20	<0,2		0,0	128	<10	<10	<10	15	16	16	<0,1	
2012	12,5	89		0,25	68	16	<0,2	<0,5	48,0	220	58	13	11	11	11	20		
Corpo idrico: Costa Pisana - Stazione: Foce Arno																		
2008																		
2009	7,8	130		1,30	84	17	0,04											
Corpo idrico: Costa Pisana - Stazione: Fiume Morto																		
2008																		
2009																		
2010	9,0	118	< 0,5	0,30	80	24	<0,2	<1	0,8	289	14							<0,5
2011	14,0	110		0,20	80	21	<0,2		3,0	<80	<10	13	<10	<10	14	16	<0,1	
2012	12,0	94		0,20	70	17	<0,2	1		390	180	12	<10	<10	<10	18		
Corpo idrico: Costa Livornese - Stazione: Livorno																		
2008																		
2009	13,0	81		< 0,5	50	21	0,27	<3										
2010	7,0	56	< 0,5	0,20	41	17	<0,2	3	0,9	312	26							0,60
2011	21,0	76	< 0,5	0,30	49	23	0,30		9,0	2188	227	244	160	120	300	196	0,18	
2012	19,0	70		0,35	52	23	0,35	4	1,5	1150	120	135	94	67	180	109		
Corpo idrico: Costa Livornese - Stazione: Antignano																		
2008																		
2009	19,0	117		1,00	84	28	2,14											
2010	19,0	98	< 0,5	0,40	74	28	1,40	8	1,9	444	43							<0,5
2011	24,0	92	< 0,5	0,30	77	29	1,70		9,0	428	39	44	33	21	56	42	0,11	
2012	22,5	93		0,40	75	27	1,65	1	2,8	570	52	59	47	27	78	56		
Corpo idrico: Costa del Cecina - Stazione: Rosignano Lillatro																		
2010	23,0	86	< 0,5	1,70	52	13	1,10	<1	0,7	< 80	12							<0,5
2011	18,0	61	1,4	0,40	44	12	0,80		4,0	<80	<10	11	<10	<10	13	14	<0,1	
2012	28,5	94		0,50	72	16	2,00	1	1,4	87	11	11	<10	<10	12	18		
Corpo idrico: Costa del Cecina - Stazione: Marina di Castagneto																		
2008																		
2009	21,0	180		1,10	127	17	0,18											
2010																		
2011			1,3															
2012	19,0	134		0,35	124	13	0,15	<0,5	0,3	190	71	12	<10	<10	<10	15		
Corpo idrico: Costa di Piombino - Stazione: Marina di Salivoli																		
2010																		
2011	84,0	134		0,60	79	46	0,30		2,0	314	26	35	24	17	40	37	0,11	
2012	82,5	114		0,60	73	39	0,30	1	0,6	430	38	47	31	22	61	45		
Corpo idrico: Costa Follonica - Stazione: Carbonifera																		
2008	23,0	102		< 0,5	56	26	0,49	30										
2009	17,0	96		1,10	58	28	0,55											
2010	24,0	72	< 0,5	3,90	46	24	0,60	118	0,7	239	21							<0,5
2011	30,0	85		0,30	55	27	0,60		1,0	266	22	28	17	12	35	28	0,19	
2012	27,5	71		0,40	53	25	0,55	1	0,6	228	17,9	25	15,9	10,9	29,8	26		

Limite con tolleranza di legge(20%)

(mg/kg ss)	As	Cr tot	Cr VI	Cd	Ni	Pb	Hg	(µg/kg)	TBT	PCB	IPA	B(a)P	B(b)FA	B(ghi)P	B(k)FA	Fluorantene	IP	γHCH	HCH
	14,4	60	2,4	0,36	36	36	0,36		6	9,6	960	36	48	66	24	132	66	0,24	0,24

Limite di legge

(mg/kg ss)	As	Cr tot	Cr VI	Cd	Ni	Pb	Hg	(µg/kg)	TBT	PCB	IPA	B(a)P	B(b)FA	B(ghi)P	B(k)FA	Fluorantene	IP	γHCH	HCH
	12	50	2	0,3	30	30	0,3		5	8	800	30	40	55	20	110	55	0,2	0,2

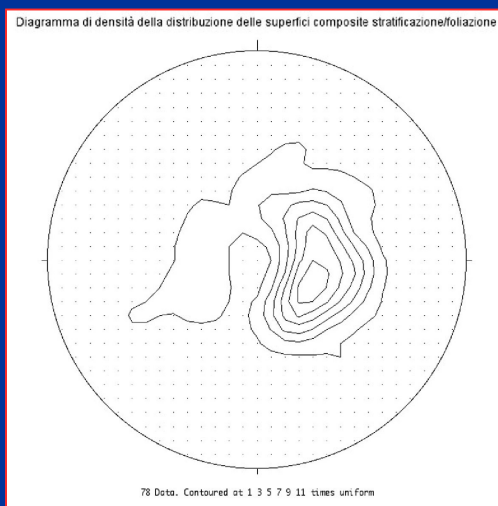


Analisi strutturale

In alcuni affioramenti è ben evidente una foliazione (Fabric S2) sottolineata da alternanze di livelli bianchi e livelli scuri, più ricchi in fillosilicati.

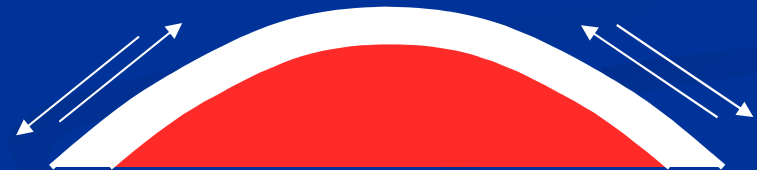
Questa foliazione corrisponde a una anisotropia planare che disegna l'antiforme identificata nell'area del permesso.

Il Fabric S2 è ben evidente nei marmi foliati, ma è presente anche nei marmi bianchi, dove è chiaramente identificabile quando si osservano questi litotipi in sezione sottile al microscopio.





A questa foliazione sono associate pieghe intrafoliari che indicano movimenti estensionali ed opposti sui due fianchi dell'antiforme



Il Fabric S2 è il risultato di un aumento della temperatura che varia il comportamento del calcare da elastico a viscoso favorendo un comportamento duttile delle rocce e una ricristallizzazione diffusa.



In affioramento sono inoltre evidenti porzioni di roccia interpretabili come strutture relitte inglobate all'interno della foliazione relativa al Fabric S2. Queste porzioni sono evidenziate da una diversa grana, con cristalli di maggiori dimensioni (Fabric S1).



I Fabrics S1 ed S2 sono tagliati da fratture verticali a direzione variabile. Sono stati individuati due sistemi principali. Successivamente allo sviluppo della fratturazione si mettono in posto i filoni e si sviluppa una breccia tettonica lungo la quale si hanno fenomeni di circolazione idrotermale (“Tigraio”). Sono presenti anche vene centimetriche lungo faglie dirette circa N-S e NE-SW, sempre legate allo stesso fenomeno ed a cinematica trascorrente.

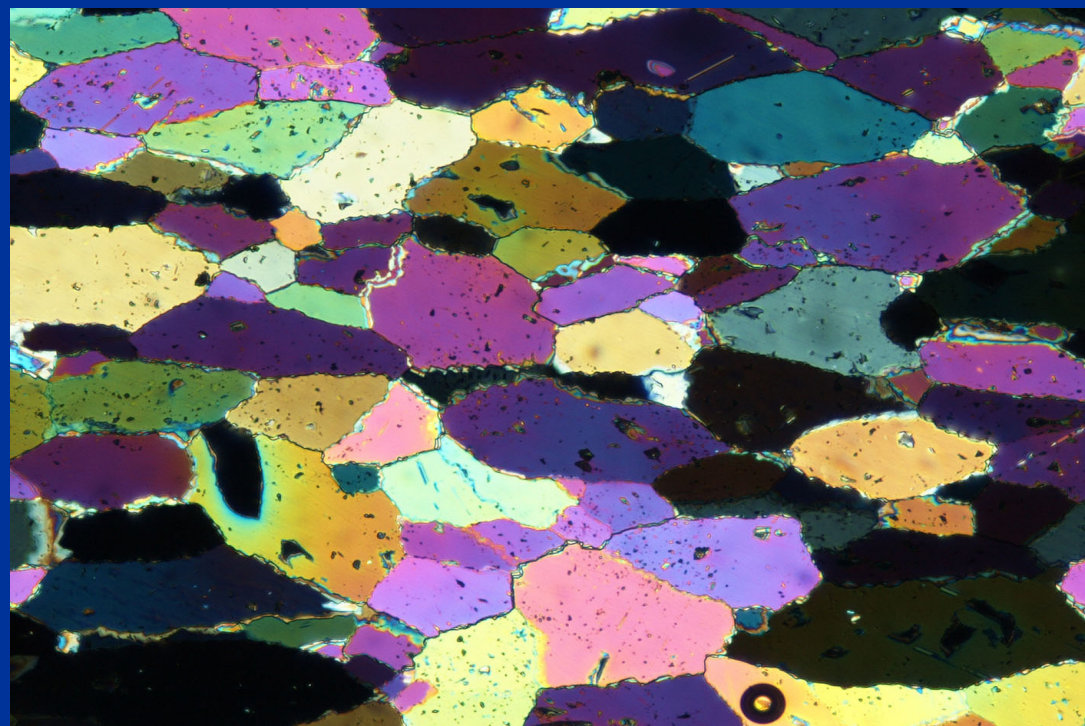




*DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA
UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PISA*



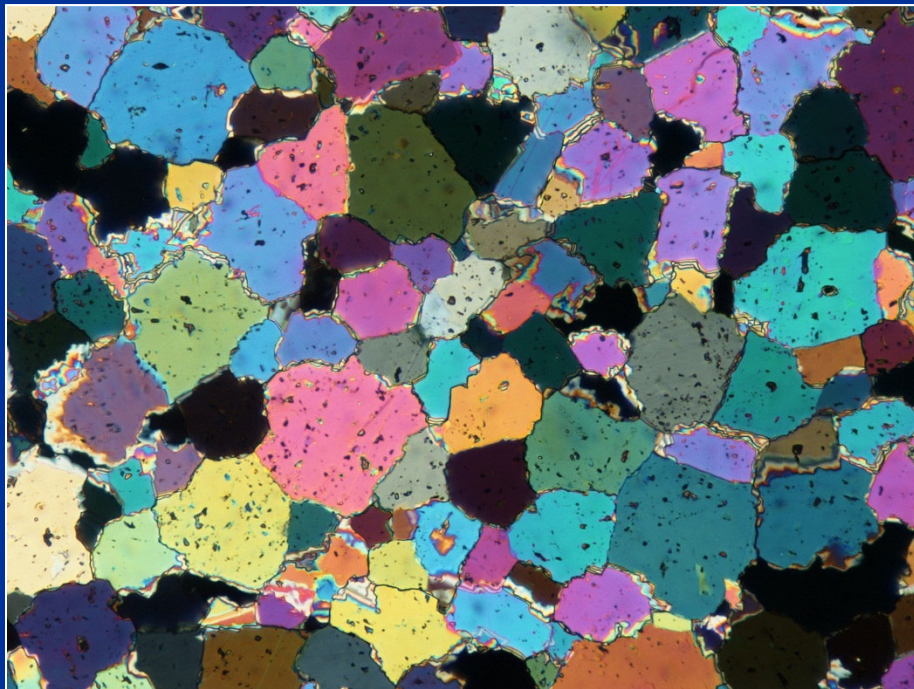
2. CARATTERIZZAZIONE MICROSTRUTTURALE DEL MARMO



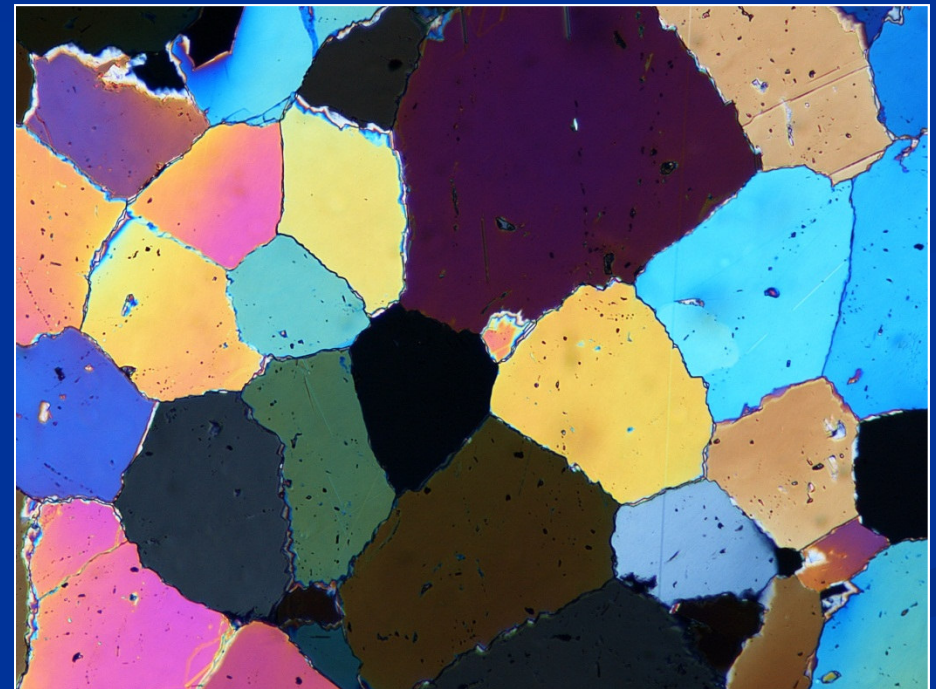


Le caratteristiche dei fabrics identificati nel marmo sono stati studiate al microscopio.

Nei marmi bianchi i due fabrics si differenziano notevolmente:

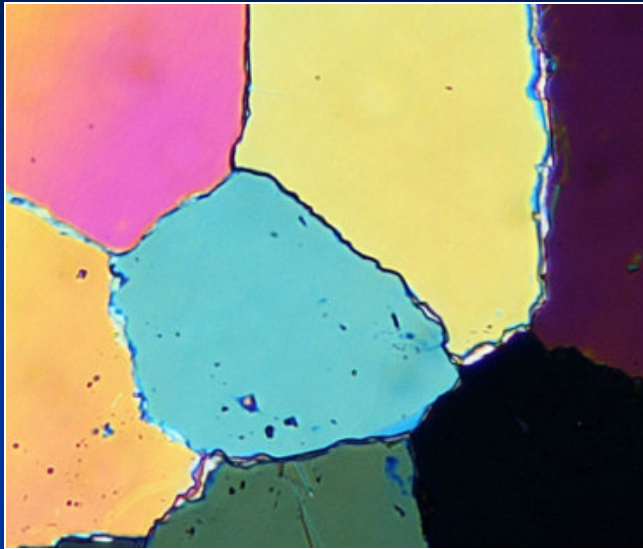


Fabric S2

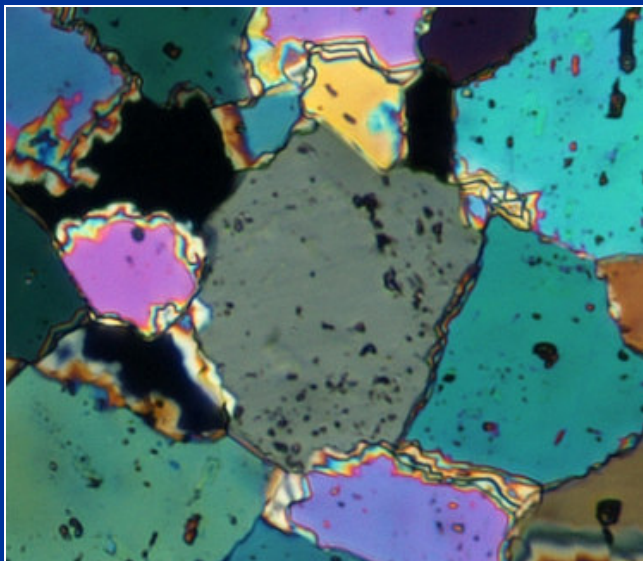


Fabric S1

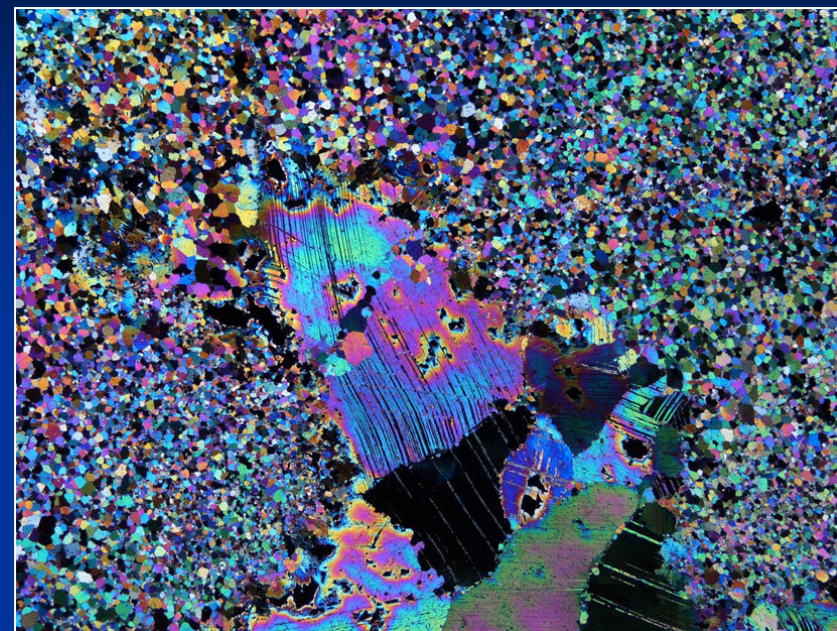
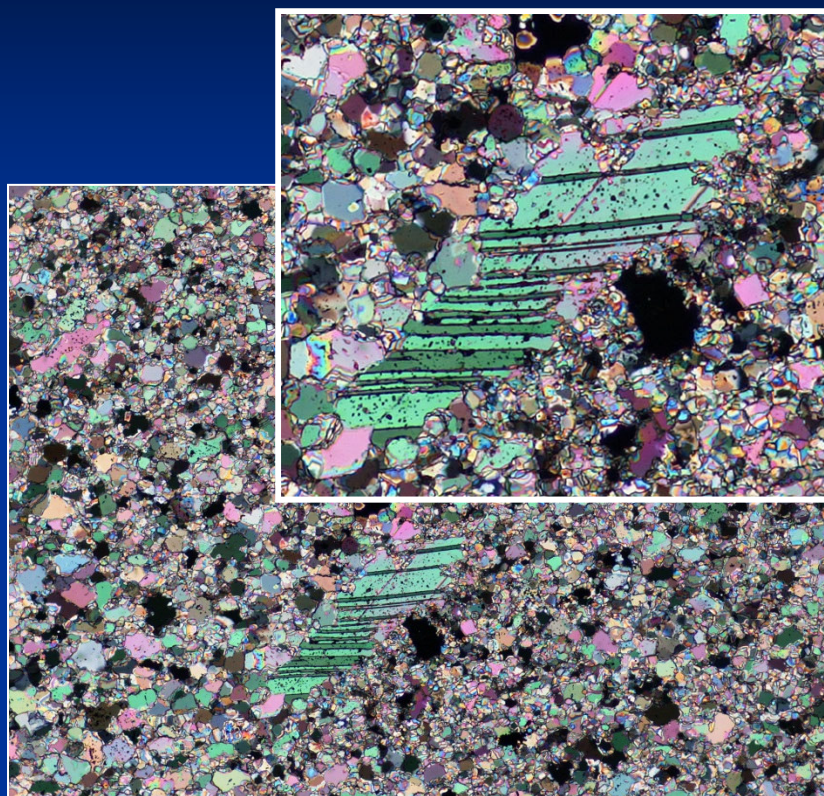
Identico ingrandimento



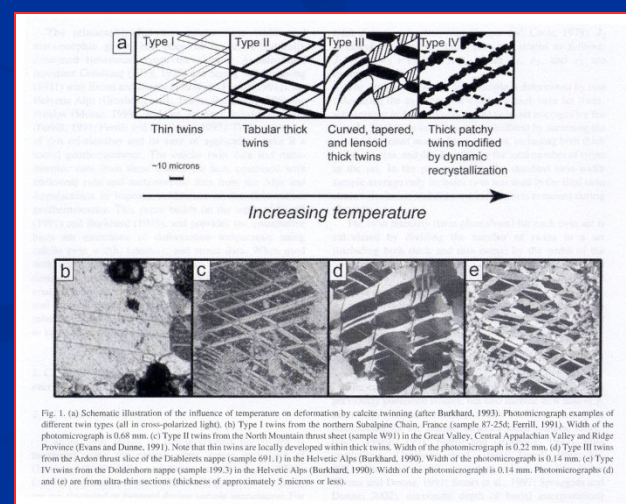
Il Fabric S1 presenta una tessitura isotropa ed equigranulare (“poligonale”) con cristalli di grosse dimensioni che presentano contatti rettilinei e con giunti tripli a 120° . I cristalli appaiono spesso limpidi. Il fabric è tipico di una ricristallizzazione statica di alta temperatura.



Il Fabric S2 presenta una tessitura anisotropa ed inequigranulare con cristalli piú piccoli di circa un quarto rispetto al Fabric S1. I limiti dei cristalli appaiono nettamente interlobati marcati da evidenti ricristallizzazioni. Il fabric è tipico di una ricristallizzazione dinamica di bassa temperatura.



Nei campioni di marmo bianco si vede chiaramente che il Fabric S2 si sovrappone ed oblitera, in qualche caso anche totalmente, il Fabric S1.





UNIVERSITÀ DI PISA



DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA
UNIVERSITÀ DI PISA

*CONVENZIONE DI RICERCA RELATIVA ALLA
CARATTERIZZAZIONE GEOLOGICO-STRUTTURALE
DEL MARMO AFFIORANTE NELLA CAVA SAN CARLO*

REPORT FINALE

16 Dicembre 2010

Prof. Michele Marroni
Dott. Luca Pandolfi
Dott.ssa Francesca Meneghini

*Allegato 1
Studio qualità Calcarea San Carlo
Accordo di Programma 31.07.2003*



Questa presentazione ha come obiettivo l'illustrazione dei risultati delle indagini svolte nell'ambito della convenzione nel periodo gennaio-novembre 2010.

I risultati delle indagini hanno permesso di definire i seguenti aspetti:

1. Caratterizzazione geologico-strutturale dell'area del permesso;
2. Caratterizzazione microstrutturale del marmo;
3. Relazione tra microstrutture del marmo e qualità del materiale;
4. Relazioni tra modello geologico e distribuzione del materiale



*DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA
UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PISA*

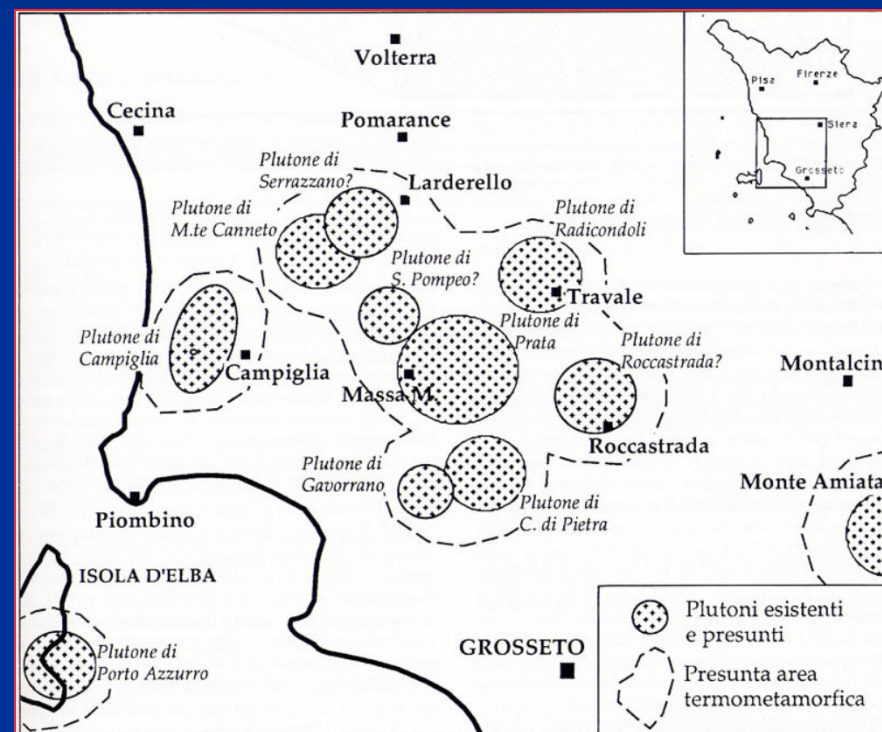
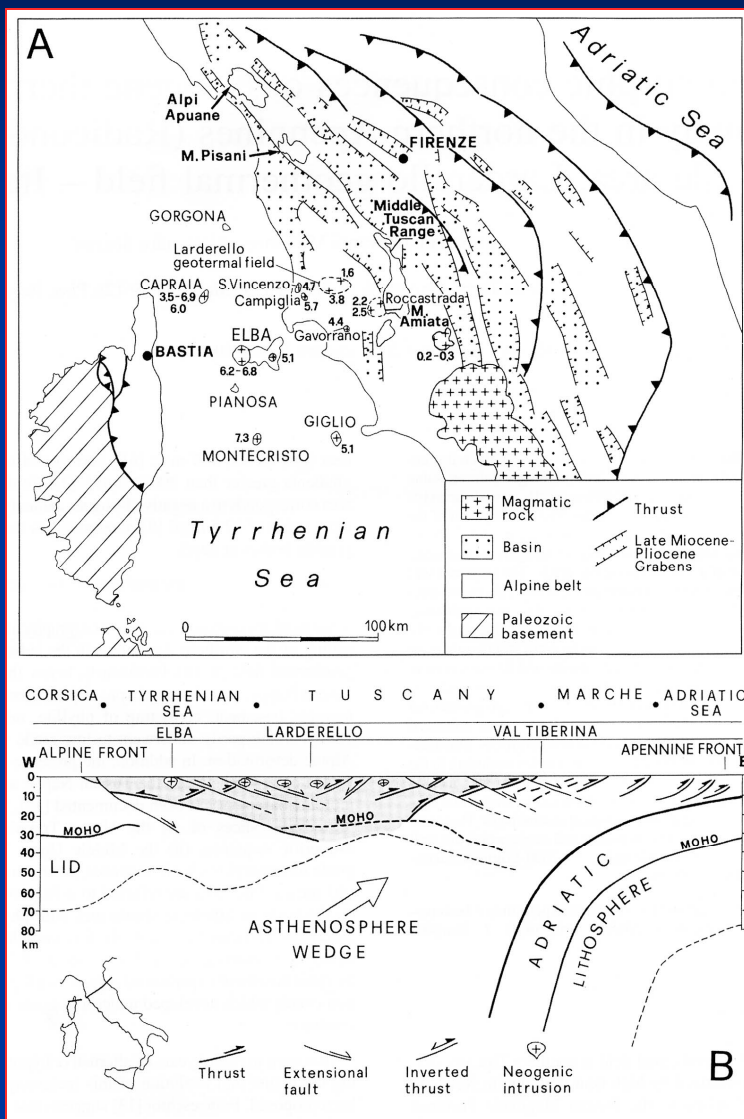


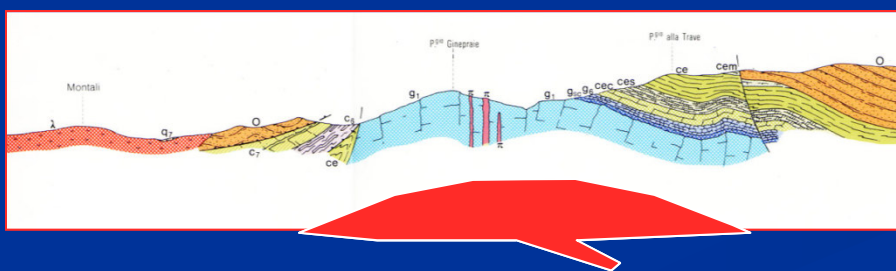
1. CARATTERIZZAZIONE GEOLOGICO STRUTTURALE DELL'AREA DEL PERMESSO





DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PISA





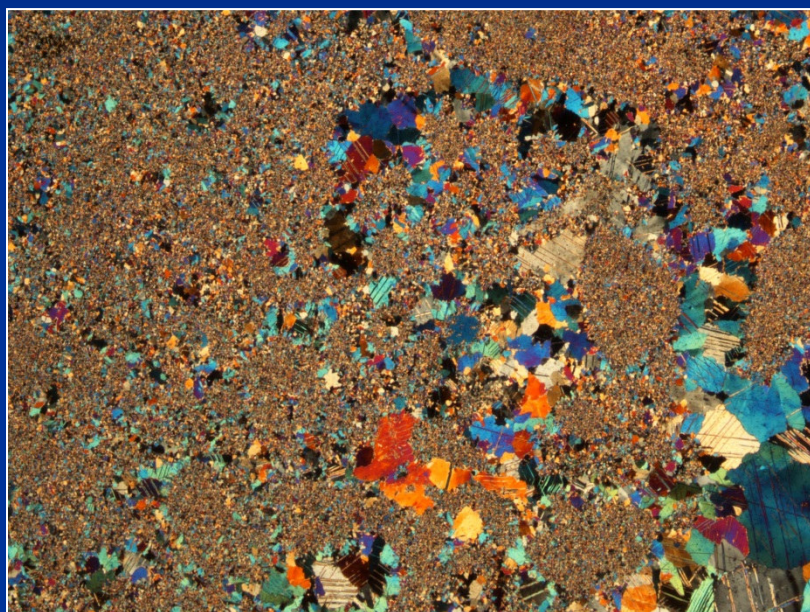
La struttura dell'area è caratterizzata dalla sovrapposizione di più unità tettoniche strutturate in una antiforme a piano assiale subverticale, al cui nucleo affiora il granito di Botro ai Marmi.

L'intrusione granitica è avvenuta a circa 5.7 ma. Essa ha generato l'antiforme e ha prodotto il metamorfismo di alta temperatura dei calcari.

Successivamente a circa 4.3 ma si sono messi in posto i filoni di porfido.



Cosa succede durante un'intrusione alla rocce incassanti?



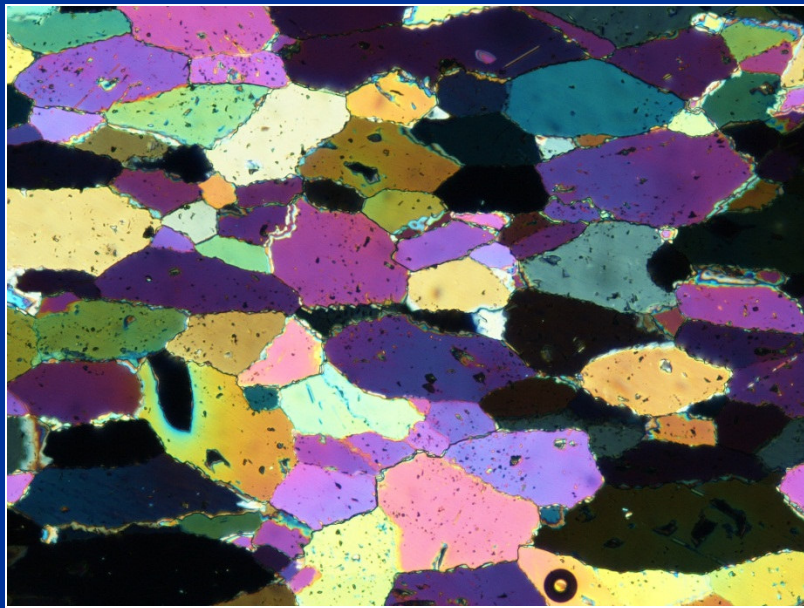
Calcarea Massiccio



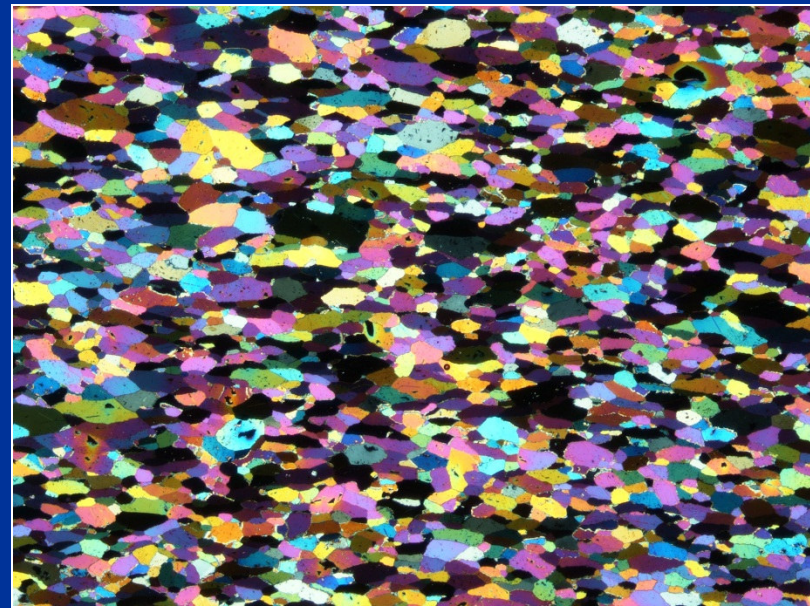
Marmo della Cava Solvay



I marmi foliati sono caratterizzati dalla presenza di fillosilicati, assenti nei marmi bianchi. Nei marmi foliati il Fabric S₂ appare caratterizzato da cristalli orientati che determinano una tessitura nettamente foliata.



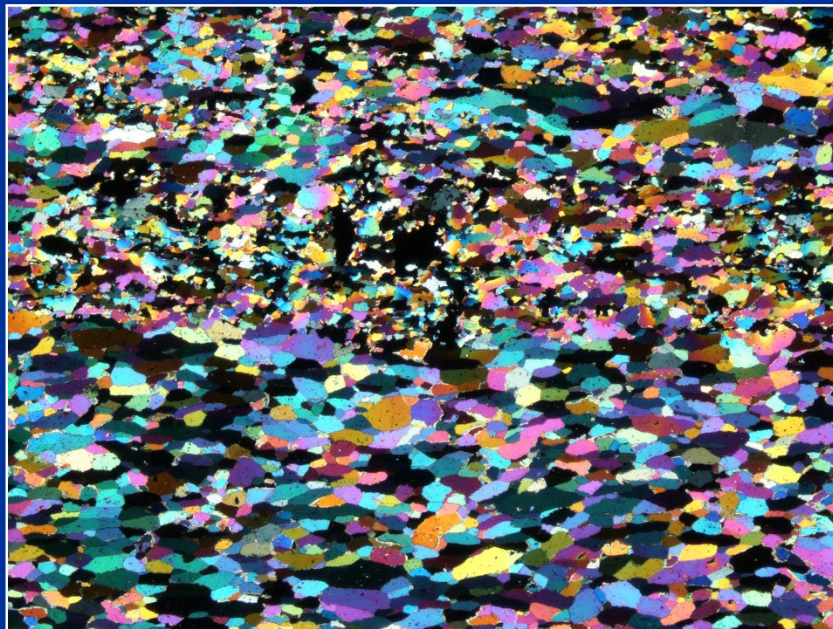
Alto ingrandimento



Basso ingrandimento



E' inoltre evidente che il Fabric S2 foliato risulta meglio sviluppato quando il marmo è ricco in fillosilicati, caratteristica che controlla anche le dimensioni della grana.



Nicol incrociati



Nicol paralleli

Identico ingrandimento



RICOSTRUZIONE STORIA DEFORMATIVA

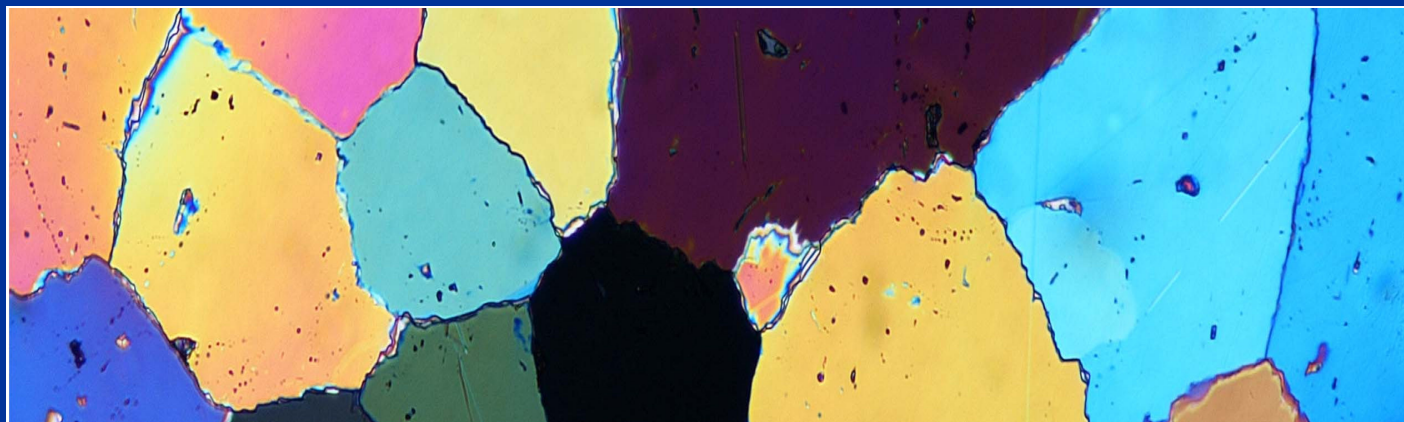
1. intrusione nella successione toscana del plutone granitico a 5.7 ma
2. metamorfismo statico progrado dei calcari con sviluppo di una microstruttura poligonale a punti tripli e grana grossa, che diminuisce di dimensioni allontanandosi dall'intrusione
3. sviluppo dell'antiforme e collasso gravitativo, metamorfismo retrogrado, deformazioni sincinematiche con sviluppo di strutture inequigranulari lobate a grana fine che obliterano in parte o completamente la struttura poligonale precedente. La ricristallizzazione del Fabric S2 appare direttamente correlata con le dimensioni della grana preesistente e con la presenza di fillosilicati.
4. sviluppo della fratturazione
5. tettonica trascorrente destra nord-sud, messa in posto dei filoni a 4.3 ma e sviluppo delle breccie facies "tigraio"



*DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA
UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PISA*

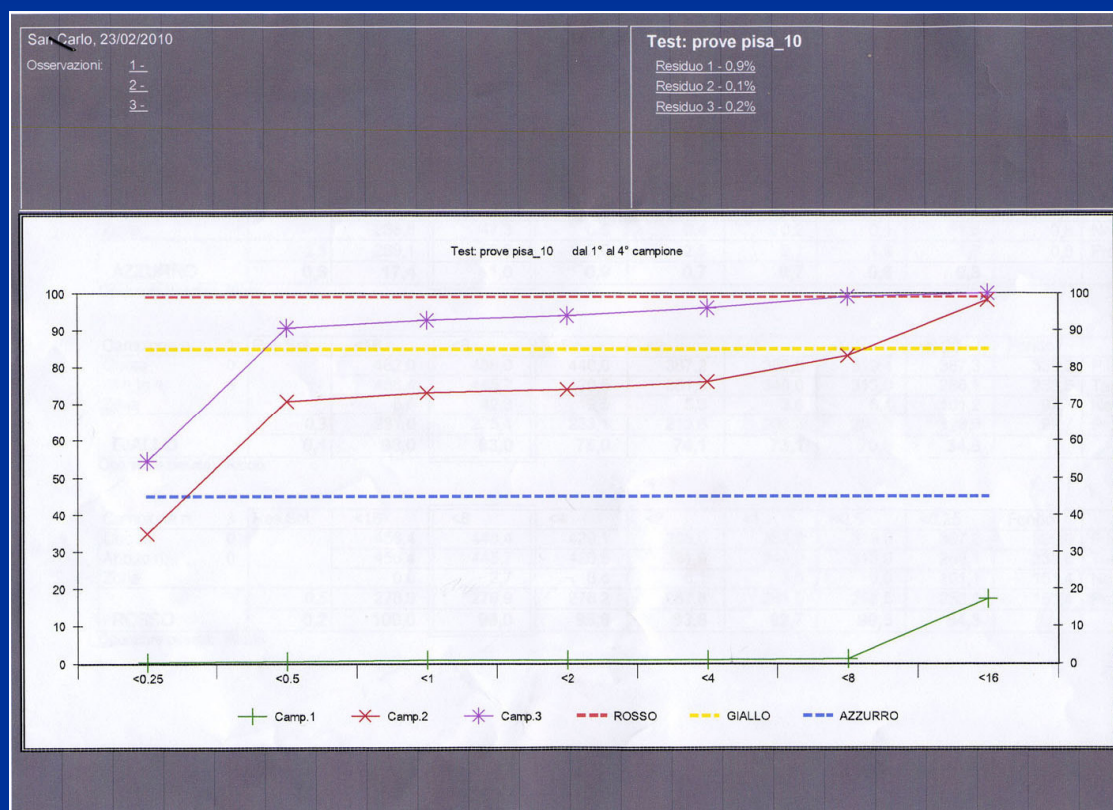


3.RELAZIONE TRA MICROSTRUTTURE DEL MARMO E QUALITÀ DEL MATERIALE





Sono stati esaminati tre campioni di marmi bianchi rappresentativi delle diverse qualità di materiale (indicate con i termini azzurro, giallo e rosso) accertate mediante il metodo di Smidth



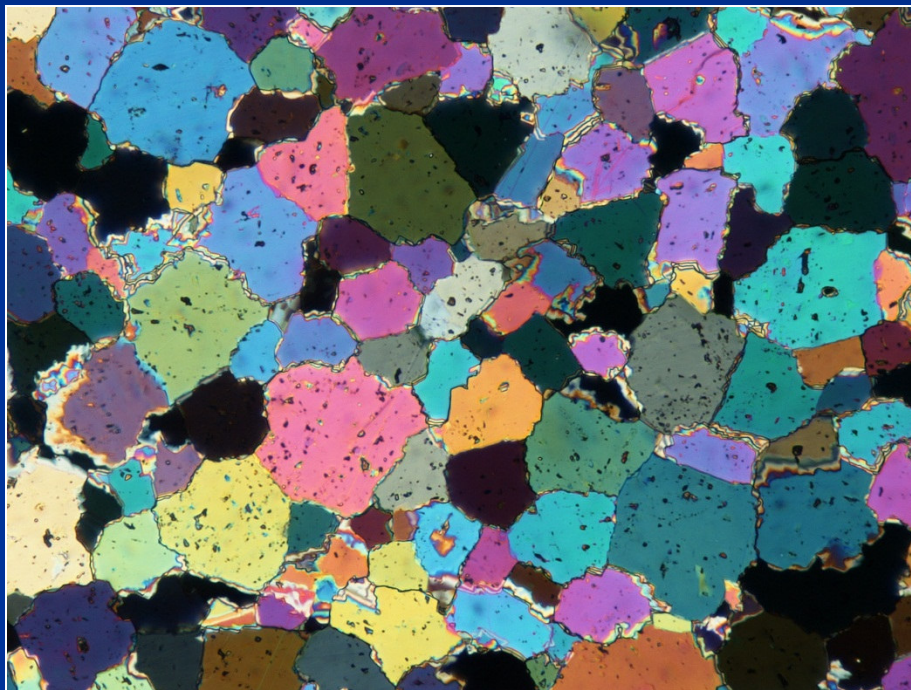


	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O _{3 T}	L.O.I.	sum
SY11	-	0.77	0.28	1.05	0.10	-	54.13	-	0.01	0.28	43.38	100.00
SY24	-	0.53	0.20	1.01	0.06	0.01	54.60	-	-	0.15	43.44	100.00
ROSSO	-	0.57	0.16	0.87	0.06	-	55.12	0.01	-	0.12	43.09	100.00
GIALLO	-	0.33	0.15	0.80	0.06	-	54.77	-	-	0.12	43.77	100.00
AZZURRO	0.03	1.50	0.17	0.82	0.06	-	53.50	0.01	-	0.08	43.83	100.00

Le analisi chimiche indicano chiaramente che le caratteristiche del materiale (varietà rossa ed azzurra) non sono assolutamente influenzate dal chimismo.

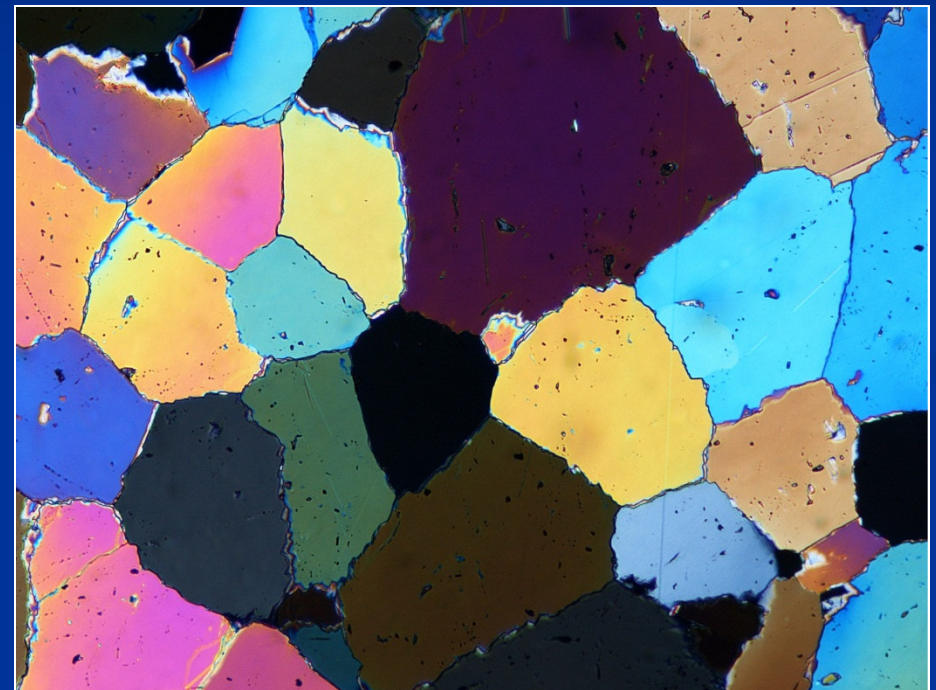


Confronto tra il marmo bianco di qualità azzurra e rossa.



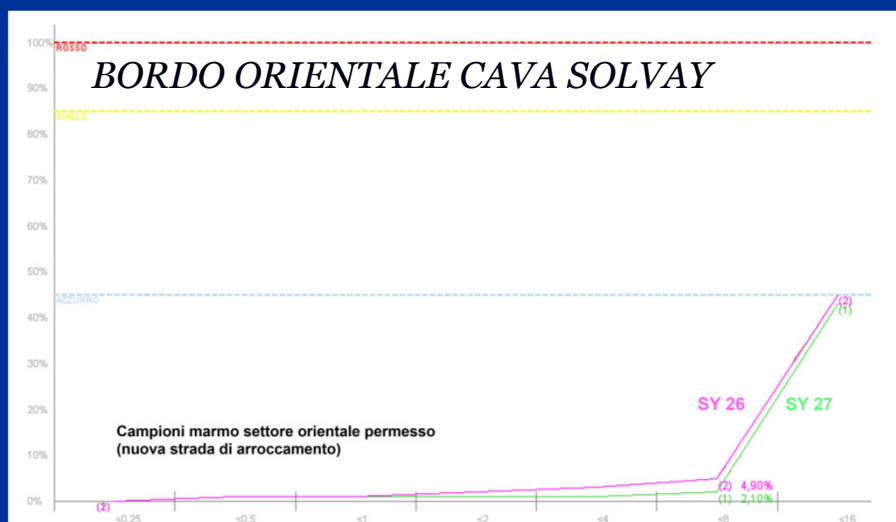
AZZURRO

Fabric s2 = azzurro



ROSSO

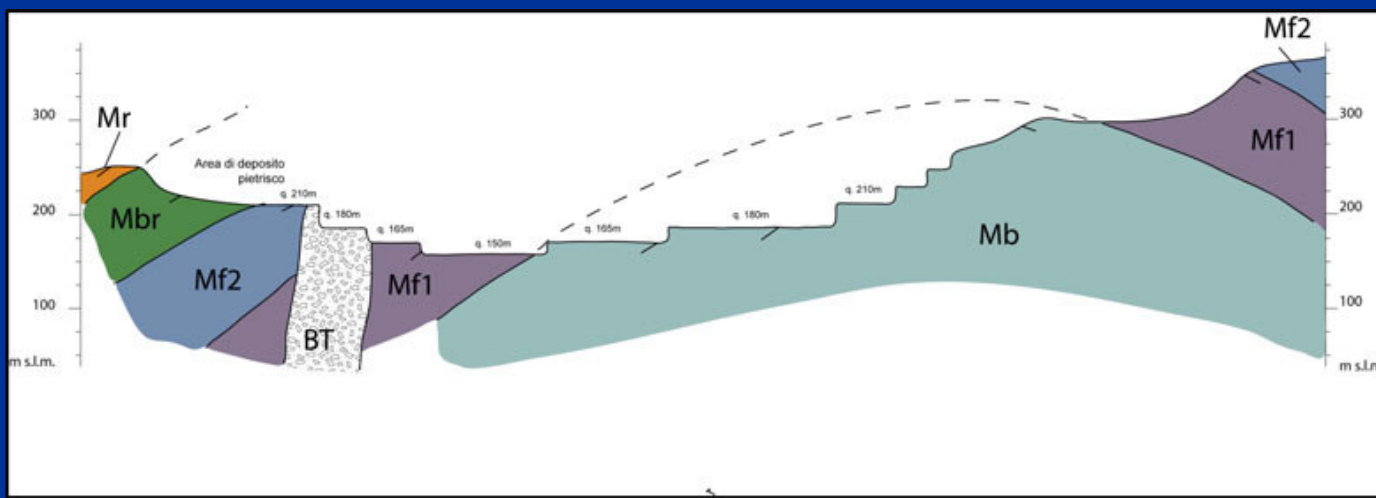
Fabric S1 = rosso



Da notare che i marmi con minore grado di ricristallizzazione della parte orientale della cava risultano costantemente di qualità azzurra in accordo con le loro caratteristiche tessiturali.



4.RELAZIONI TRA MODELLO GEOLOGICO E DISTRIBUZIONE DEL MATERIALE.





Il modello geologico prevede una struttura antiforme di rocce termometamorfiche risultato di più eventi deformativi e metamorfici successivamente deformata da faglie trascorrenti e intrusa da filoni di porfidi. **La struttura antiforme e la storia strutturale controllano la distribuzione e la tessitura dei marmi e, quindi, anche la qualità del materiale.**

Questo modello prevede lo sviluppo di due fabrics (S1 e S2) nei marmi che variano nello spazio, allontanandosi dall'intrusione granitica. La sovraimposizione del Fabric S1 sul Fabric S2 **non è però sistematicamente determinabile** alla scala dell'affioramento, in quanto dipendente dalla somma di diversi fattori che agiscono in modi, tempi e luoghi diversi.



Tuttavia risulta chiaro che **a grande scala la conservazione del Fabric S1 prevale nei livelli strutturali inferiori**, dove la grana con dimensioni particolarmente grosse del Fabric S1, impedisce un completo sviluppo del Fabric S2.

Per verificare questo modello è stato condotto uno studio statistico campionando il livello orizzontale più basso (quota 147) e effettuando nello stesso tempo un campionamento verticale dalla quota 147 alla quota 285.

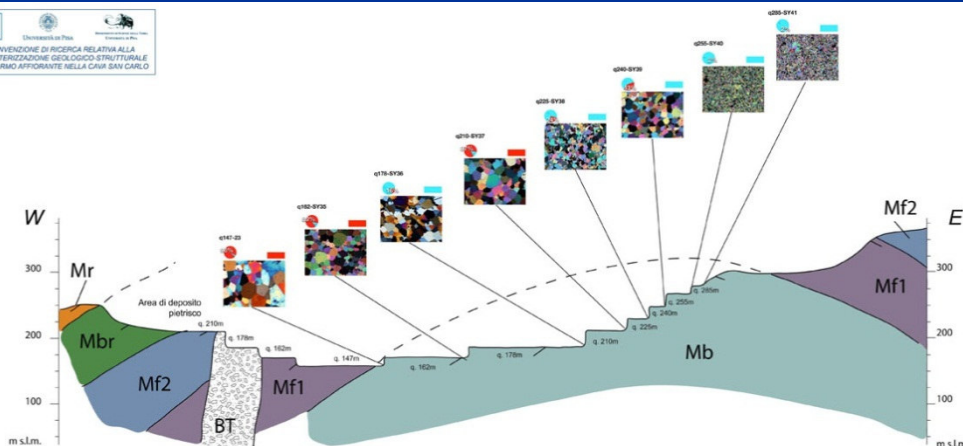


DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PISA



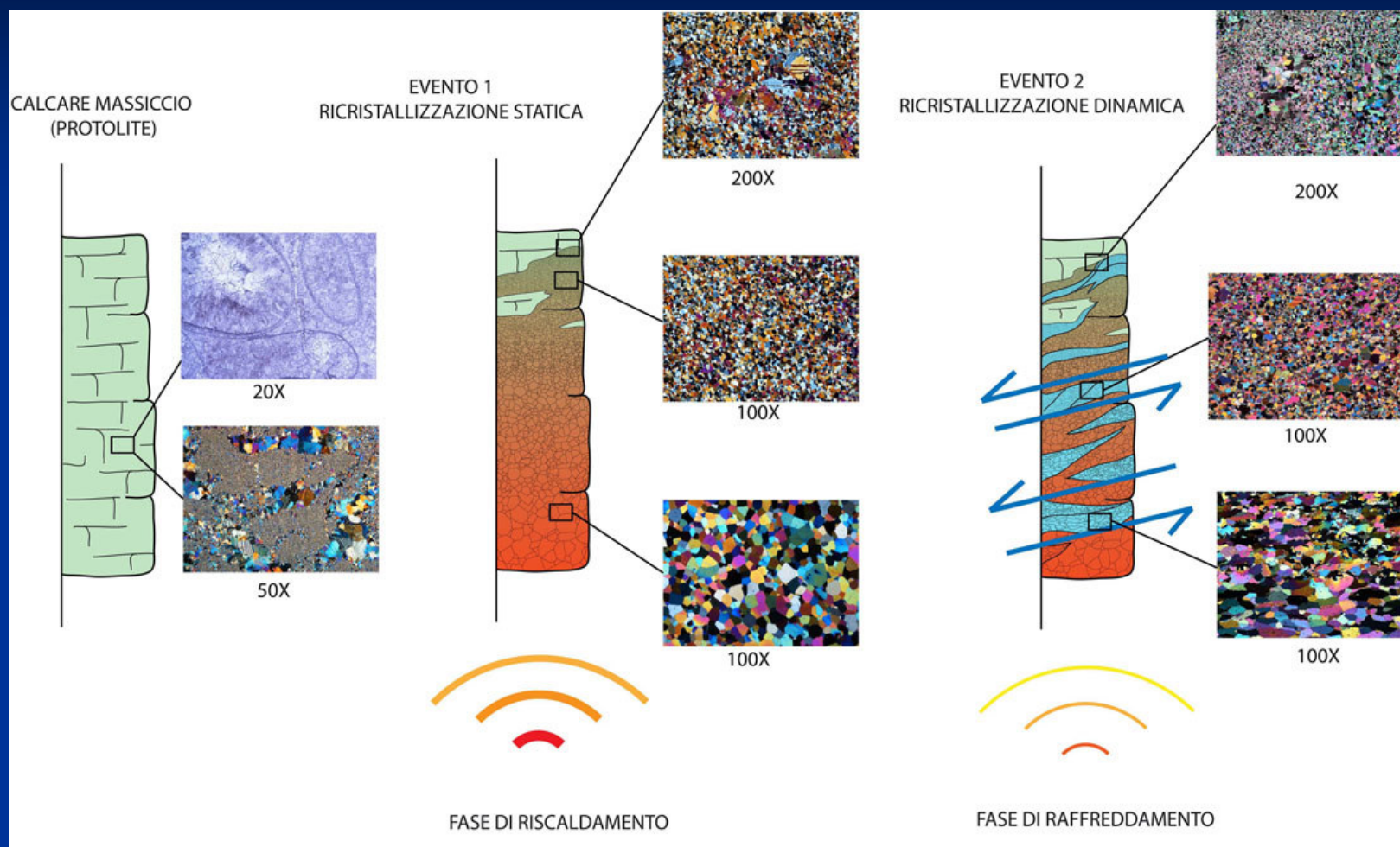
CAMPIONAMENTO ORIZZONTALE q147

Sono rappresentati per ogni sito di campionamento la microfacies in sezione ultrasotile e il risultato del relativo Test di Smidth.
Le foto al microscopio ottico sono tutte scattate a 100 ingrandimenti, lato lungo della foto pari 1,8 mm.



CAMPIONAMENTO VERTICALE CAVA COLTIVATA

Sono rappresentati per ogni sito di campionamento la microfacies in sezione ultrasotile e il risultato del relativo Test di Smidth.
Le foto al microscopio ottico sono tutte scattate a 100 ingrandimenti, lato lungo della foto pari 1,8 mm.



I risultati del campionamento hanno confermato il modello derivato dai dati geologico-strutturali.



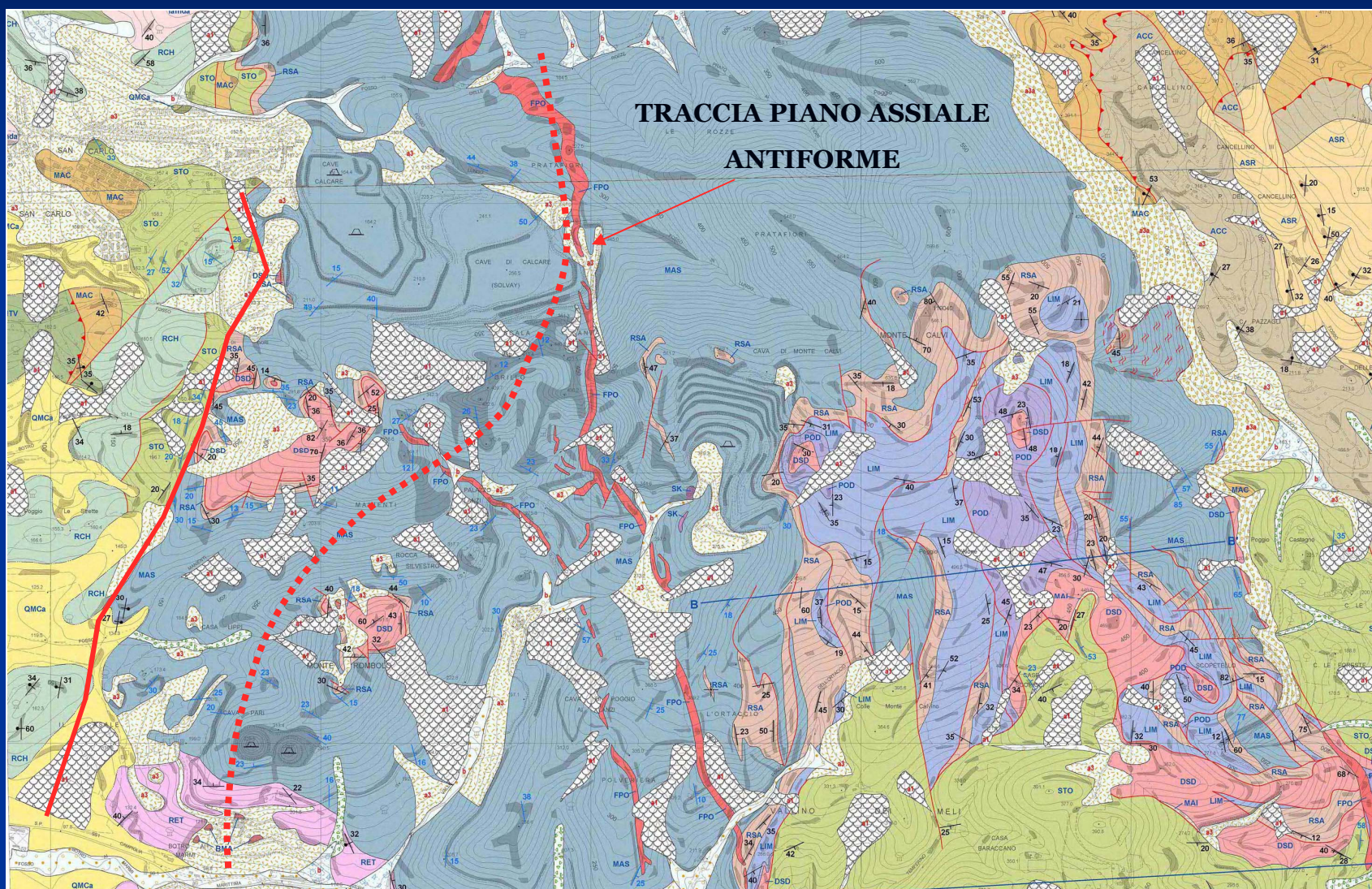
Queste indicazioni ci permettono di ipotizzare **che la qualità del materiale peggiora approfondendo il livello delle quote di estrazione.** E' inoltre altamente possibile che al di sotto di quota 147 il marmo sia interamente di qualità rossa. Per confermare o smentire questa ipotesi **si consiglia di effettuare perforazioni a carotaggio continuo** spinto fin alle quote che si prevedono di raggiungere nelle future fasi di escavazione. Tuttavia, si ritiene che **l'estrazione possa continuare nell'area attualmente in sfruttamento** mediante l'opportuno miscelamento di materiale proveniente da quota 147 con quello proveniente da quote superiori che appare in gran parte ancora di qualità idonea ovvero azzurra.



L'area più promettente è costituita dal settore est del permesso, dove affiorano i livelli strutturali più elevati del marmo, contraddistinti da una grana fine, da una prevalenza del fabric S2 e, quindi, da una qualità azzurra del materiale. In questo settore sono però presenti filoni di porfidi con spessore metrico, la cui eliminazione può comportare un più **problematico avanzamento dell'attività estrattiva**. In questo settore è quindi consigliato uno **studio dettagliato della distribuzione delle diverse litologie** mediante indagini geologiche e geofisiche che devono costituire l'elemento conoscitivo necessario per una corretta prosecuzione delle attività di estrazione.



DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PISA





STRATIGRAFIA



Mb



Mbr



Mf1

Mb (Marmi bianchi): marmo di colore bianco con livelli mm rosati. Presenti subordinati livelli di breccie.

Mf1 (Marmi foliati): marmo di colore bianco con livelli cm scuri di marmo ricco in fillosilicati, Presenti livelli di breccie (Mbr).

Mf2 (Marmi foliati): marmo caratterizzato da una alternanza cm di marmi bianchi e marmi grigio scuri. Al tetto è presente un livello di breccie di spessore metrico.

MR: (Rosso Ammonitico): marmo di colore rosso ricco in livelli fillosilatici



Mf2



Mbr



MR



Sono presenti inoltre:

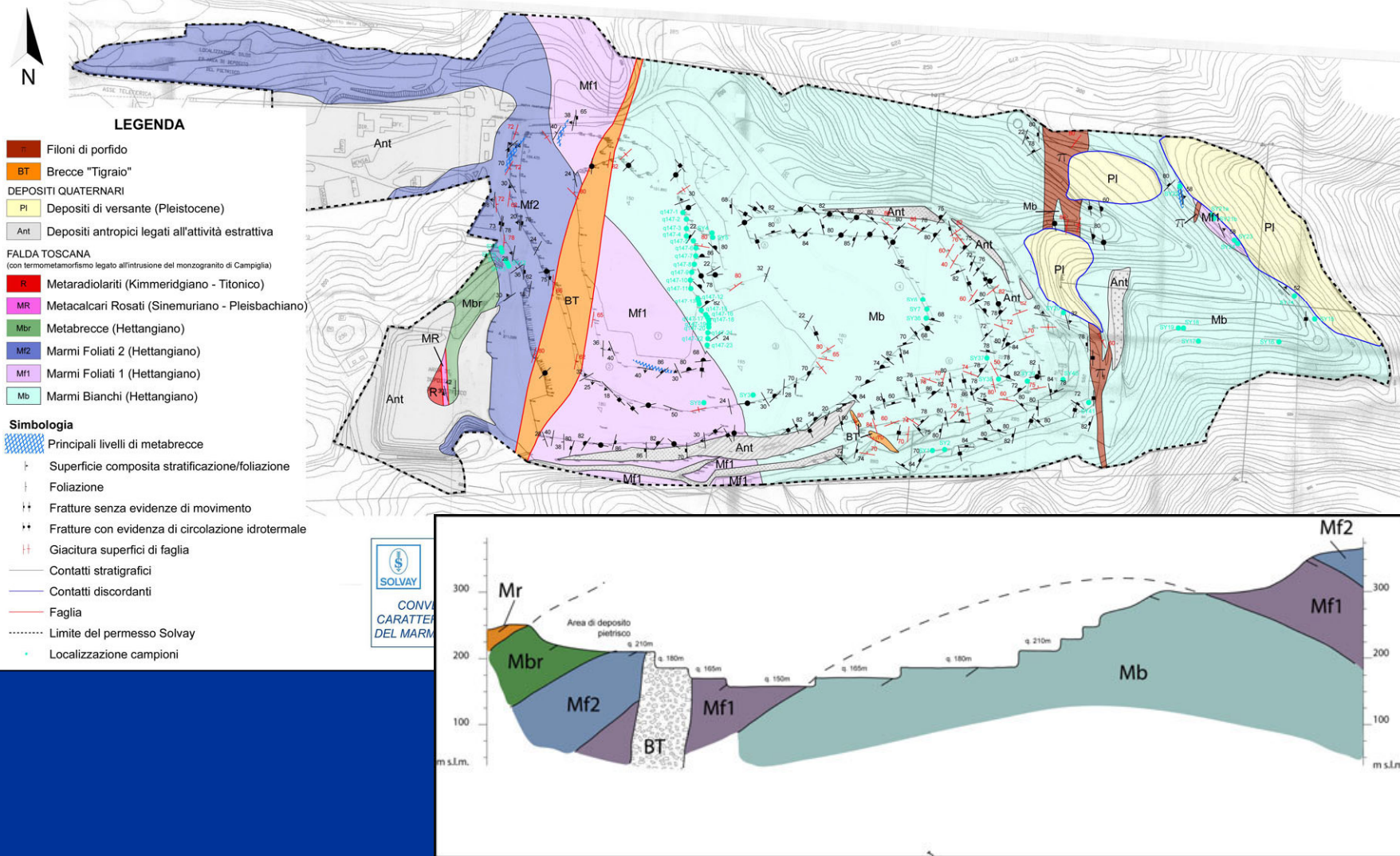
Filoni di porfidi

Breccia tettonica ad elementi di marmo in cemento di calcite
("Tigraio")





CARTA GEOLOGICA ALLA SCALA 1:5.000 DEL SETTORE DEL PERMESSO DI CAVA SAN CARLO



Allegato 2

Tabella comparativa tipologia Forni a Calce

Accordo di Programma 31.07.2003

Type de four	Taille typique CAC	Type de combustible	Conso énergétique spécifique kcal/kg CaO	Composition typique des gaz			Avantages	Drawbacks
	mm			CO ₂	O ₂	CO		
				%vol.	%vol.	%vol.		
SOLVAY	30-200	Coke/ anthracite	980	38 à 40	1	1 à 3	<ul style="list-style-type: none"> - CO₂ élevé dans le gaz - Consommation énergétique faible - Conduite simple 	<ul style="list-style-type: none"> - Mono-combustible (coke ou anthracite) - Production de CO élevé
Rotatif (long)	8-40	Liquide / pulvérulent	1400	30	2.5	---	<ul style="list-style-type: none"> - Possibilité de calciner du très petit CAC - Accepte tout type de combustible 	<ul style="list-style-type: none"> - Génération importante de poussière si CAC fragile - Investissement élevé - CO₂ faible dans le gaz - Conso énergétique élevée
		Gaz	1500	27	2.5	---		
Rotatif (court)	20-50	Gaz	1150	28	4	---	<ul style="list-style-type: none"> - Consommation énergétique réduite par rapport au four long 	<ul style="list-style-type: none"> - Installation peu aisée (nécessité de refroidisseurs)
Annulaire	20-70	Liquide / pulvérulent	1000	31	4.5	---	<ul style="list-style-type: none"> - Consommation énergétique faible - Maintenance des lances d'injection sans arrêt du four - Système de récupération énergétique by-passable (maint.) 	<ul style="list-style-type: none"> - Design complexe - Encrassement du système de récup. Énergétique (poussière)
	à 40-160	Gaz	1000	29	4.5	---		
Maerz	20-60	Liquide	920	< 26	> 8	---	<ul style="list-style-type: none"> - Très faible consommation énergétique (haut rendement thermique) - Calcination de bonne qualité (cuisson douce) 	<ul style="list-style-type: none"> - Nettoyage fréquent du carneau de jonction entre fûts - Conduite délicate - CO₂ faible dans le gaz
	à 70-200	Gaz	920	< 24	> 8	---		