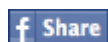


Gli impatti ambientali nelle attività minerarie connesse alla coltivazione del salgemma



Le concessioni minerarie attualmente in coltivazione sono ubicate in Val di Cecina, nei dintorni del paese di Saline di Volterra (PI)

uid dell'oggetto:

./resolveuid/79d742d0b2ef06a09caa6f71d84bad55

Premessa

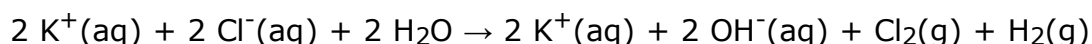
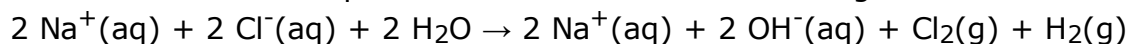
In Toscana sono presenti due stabilimenti di produzione di prodotti chimici inorganici di base, rispettivamente di proprietà della Altair Chimica (**ARPATnews 024-11**) di Saline di Volterra (PI) e della Solvay di Rosignano (LI), che usano, nella fase iniziale, il processo elettrolitico cloro-soda a partire da Sali che si trovano in natura.



Presso lo stabilimento Altair Chimica, la materia prima di base è la potassa (soluzione acquosa di cloruro di potassio (KCl) proveniente dalla Germania), mentre presso lo stabilimento Solvay di Rosignano (LI) si sfrutta il salgemma estratto dal sottosuolo, mediante dissoluzione con acqua dolce (soluzione acquosa di cloruro di sodio (NaCl), c.a. 300 gr/l).

Le concessioni minerarie attualmente in coltivazione sono ubicate in Val di Cecina, nei dintorni del paese di Saline di Volterra. Il salgemma attualmente sfruttato nel sottosuolo di Saline di Volterra non è altro che il prodotto dell'evaporazione di acqua di mare avvenuta nel Messiniano (circa 6 milioni di anni fa) quando, per movimenti delle placche tettoniche, il Mediterraneo subì una completa evaporazione.

Gli schemi di reazione per i due casi menzionati sono i seguenti:



Il processo cloro-soda può essere del tipo a celle (elettrolitiche) a 1. diaframma 2. mercurio 3. membrana. Il processo a mercurio presenta sicuramente le maggiori criticità ambientali^[1], dal momento che il mercurio può ritrovarsi nelle emissioni in atmosfera (**ARPATnews 113-13**), negli scarichi idrici, nei terreni, nei prodotti ottenuti (tracce), ecc. Da oltre cinque anni le sopra citate aziende si sono riconvertite, abbandonando il processo a mercurio e passando a quelli a membrana/diaframma (MTD^[2]), ed anticipando, di fatto, le richieste in tal senso dell'UE^[3] di quasi 10 anni.

Il processo a membrana richiede specifiche molto strette, in merito alle concentrazioni di taluni elementi indesiderati, tra i quali ad es. calcio, magnesio^[4], stronzio, bario, ecc.,

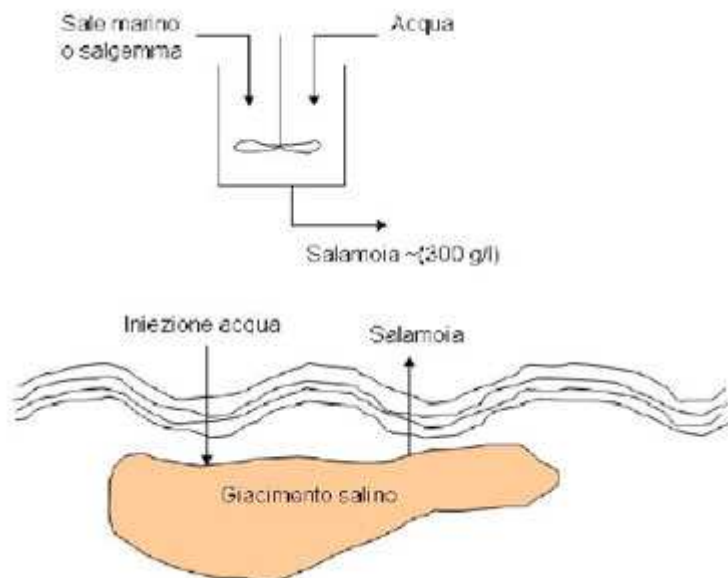
sempre presenti nel sale, che devono risultare dell'ordine di grandezza delle ppb (parti per bilione ovvero un milligrammo per tonnellata di salamoia).

Problematiche ambientali collegate alle fasi estrattive del salgemma

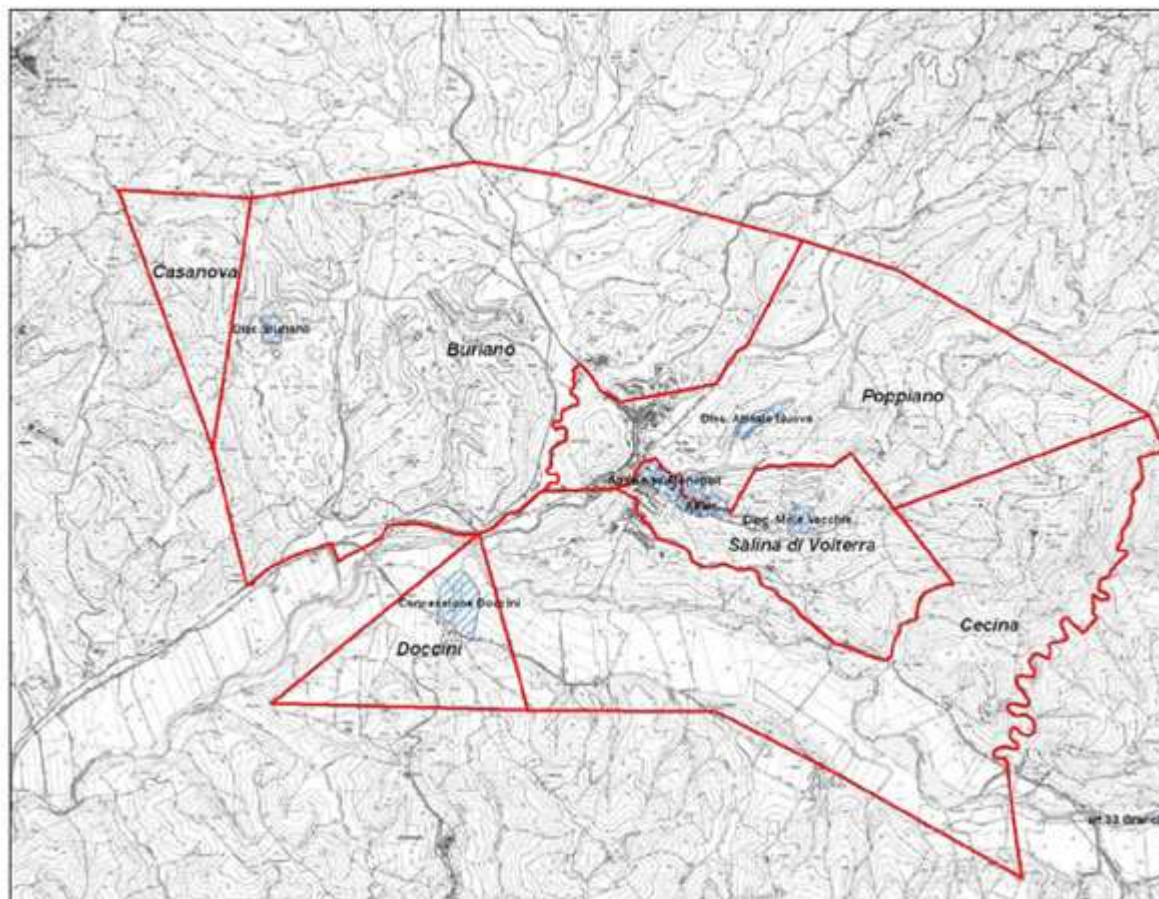
Nei giacimenti di salgemma della Val di Cecina la coltivazione dei livelli evaporitici messiniani, contenenti NaCl cristallino (halite), risorsa non rinnovabile, avviene per idrodissoluzione con il metodo detto "*Solution Mining*". Acqua dolce viene iniettata in pressione nel sottosuolo, attraverso una batteria di pozzi (coltivazione a pozzi multipli) perforati in corrispondenza del banco salino da sfruttare. L'acqua dolce scioglie progressivamente la frazione solubile producendo una salamoia satura (circa 300 g/l di NaCl), che viene estratta da pozzi di estrazione ed inviata, mediante cavidotto, allo stabilimento di Rosignano Solvay della Solvay Chemicals Italia Spa, previo stoccaggio in vasca presso gli impianti della miniera di Buriano.

I problemi ambientali di una coltivazione mineraria di salgemma che utilizzi la tecnica "*Solution Mining*" sono essenzialmente di tre tipi:

- consumo di acqua dolce;
- subsidenza dovuta alla chiusura dei vuoti prodotti nel sottosuolo;
- salinizzazione legata a emergenze di salamoia.



Schemi preparazione della salamoia

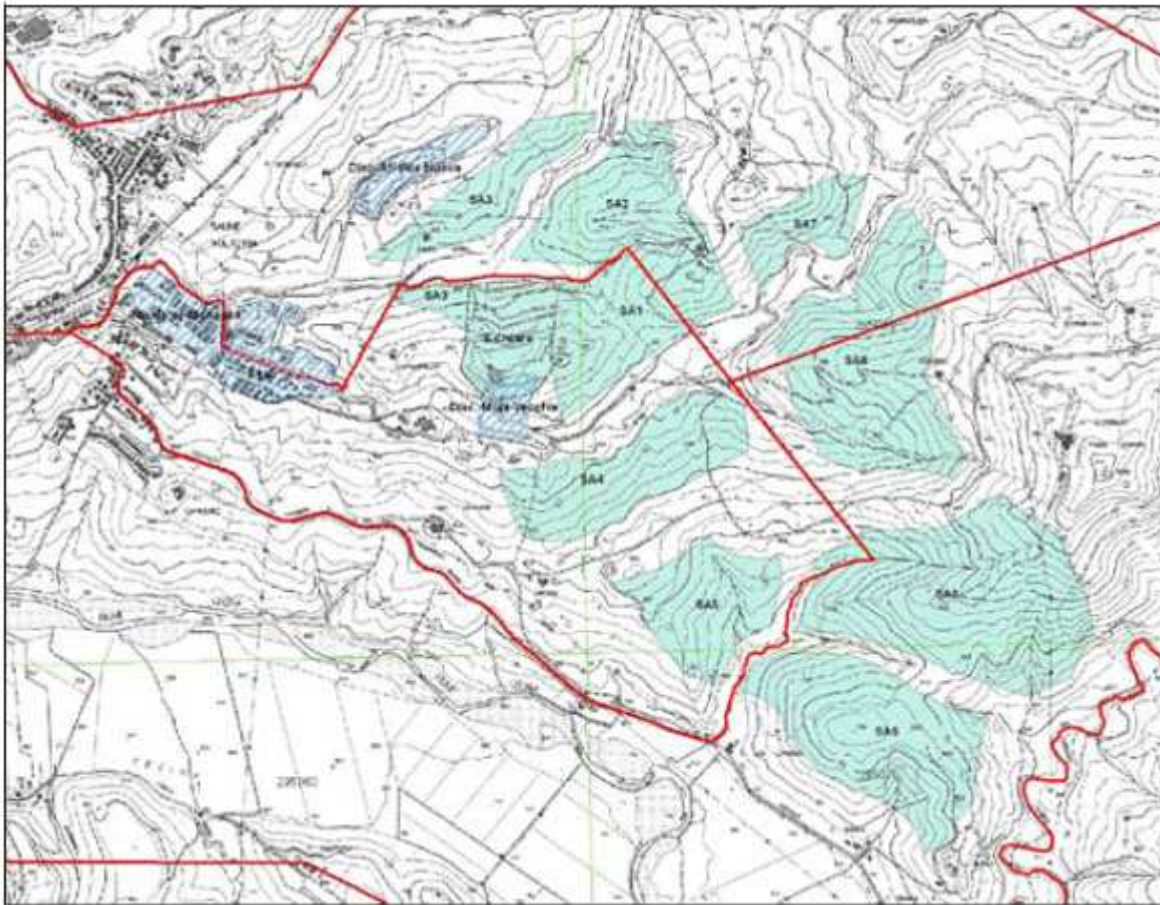


Concessioni minerarie per l'estrazione del salgemma intorno al paese di Saline di Volterra

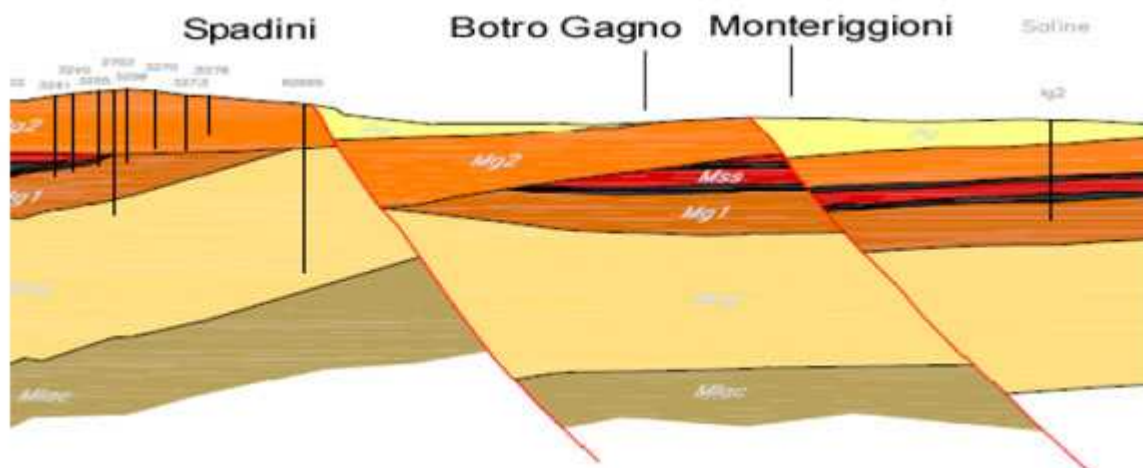
Subsidenza

Il fenomeno della subsidenza e dei sink-hole è strettamente legato, sia spazialmente che temporalmente, alle attività di estrazione della salamoia. Nel caso della coltivazione con la tecnica "Solution Mining" si formano nel sottosuolo cavità, che tendono a collassare a causa della pressione litostatica dei terreni sovrastanti. Gli effetti in superficie sono dati da un abbassamento progressivo del suolo detto subsidenza che può variare da pochi centimetri ad alcuni metri; in taluni casi, quando la profondità dello strato salino, l'altezza ed il volume dei vuoti prodotti dalla dissoluzione lo consentono, gli abbassamenti possono avvenire per crolli improvvisi delle cavità con formazione in superficie di veri e propri camini di collasso (Sink-hole). La subsidenza ed i camini di collasso sono una "normale" conseguenza della tecnica utilizzata per l'estrazione mineraria del sale (idrodisoluzione). La tecnica mineraria prevede sia l'utilizzo di pozzi singoli (iniezione ed estrazione avvengono tramite una sola perforazione per volta) che pozzi multipli, come è il caso dei giacimenti di Saline. Con l'utilizzo dei pozzi singoli la subsidenza è estremamente ridotta ed i camini di collasso si generano solo in casi eccezionali, anche se con una maggiore imprevedibilità rispetto alla coltivazione per pozzi multipli (vedi ad es. il caso dell'area mineraria di Belvedere di Spinello in provincia di Catanzaro); le cavità nel sottosuolo sono permanenti e possono essere soggette a crolli anche molto tempo dopo l'interruzione della coltivazione. La coltivazione a pozzi multipli avviene invece mediante l'utilizzo simultaneo di diversi pozzi di estrazione e immissione, posizionati all'interno di un'area definita pannello. Il vantaggio della coltivazione a pozzi multipli rispetto a quella a pozzi singoli è dato dalla maggiore produttività; in questo caso, data la rimozione dello strato salino la subsidenza è la prassi, e la formazione di cavità permanenti nel sottosuolo è ridotta al minimo. Nella tecnica dei pozzi multipli si sfrutta il fenomeno dell'idrofratturazione tra pozzi adiacenti per mettere in contatto i pozzi di iniezione dai pozzi di estrazione, rendendo meno prevedibile lo sviluppo dello scavernamento. Tale fenomeno giustifica gli effetti di subsidenza molto più evidenti nella coltivazione a pozzi multipli rispetto ai pozzi singoli, dove la continuità delle cavità

prodotte annulla gli effetti di tenuta delle porzioni di banco non solubilizzate (pilastri). Il modello di sviluppo del fenomeno di dissoluzione è guidato anche dallo spessore del banco salino e le dimensioni dei camini di collasso saranno tanto più imponenti quanto maggiore è lo spessore del banco in sfruttamento. Discontinuità geologiche, come variazioni stratigrafiche e faglie, rendono comunque difficile ricostruire un modello preciso dello sviluppo delle cavità e dei conseguenti collassi. Ad esempio, nel caso dei giacimenti di Belvedere Spinello in provincia di Catanzaro, gli elevati spessori della formazione evaporitica (molte decine di metri), hanno sempre creato problemi^[5], impedendo lo sfruttamento per pozzi multipli. In tale giacimento lo sfruttamento avviene esclusivamente per pozzi singoli con creazione di cavità permanenti di notevoli dimensioni che possono collassare improvvisamente, anche a distanza di molto tempo dalla cessazione dello sfruttamento.



Pannelli attuali e futuri delle coltivazioni minerarie ad est di Saline



Sezione geologica passante da Saline di Volterra; in nero i livelli di salgemma contenuti nella

formazione evaporitica (Mss). Da: Squarci P. (1999)

Nel caso dei giacimenti di Saline di Volterra i livelli evaporitici in sfruttamento sono di dimensioni ridotte (pochi metri) e situati a profondità tali^[6] da rendere improbabile la formazione di cavità importanti soggette a estesi crolli improvvisi. In questi giacimenti è utilizzata da sempre la tecnica dei pozzi multipli. In ragione di spessori complessivi della formazione evaporitica di circa 100 m gli strati a salgemma non superano i 10 m di spessore. Le profondità del tetto della formazione evaporitica sono comprese tra circa 90 e 160 m, con i livelli di salgemma situati a profondità variabili tra 150 e 350 m.

L'estrazione più o meno completa dello strato salino (in realtà è stata valutata un'estrazione di circa il 60% dell'halite presente nel sottosuolo) comporta la compattazione sistematica e progressiva della formazione incassante; la tecnica utilizzata dovrebbe prevenire la formazione di cavità permanenti soggette a crolli improvvisi. Gli eventi di crollo non possono comunque essere esclusi e risultano essersi verificati in passato anche se con cadenza temporale limitata (una media di circa 2 l'anno considerando 70 anni di attività) e soprattutto contenuti all'interno delle aree di sfruttamento dei pannelli in attività.

Dall'evoluzione dei fenomeni di subsidenza osservati nelle concessioni minerarie di Buriano e Casanova, in sfruttamento dagli anni sessanta, si può ragionevolmente escludere la permanenza di vuoti stabili, soggetti a crolli improvvisi posteriori all'esaurimento del pannello in coltivazione.

Salinizzazione

Durante lo sviluppo della coltivazione a pozzi multipli lo sviluppo del fenomeno dell'idrofratturazione indotta dall'azione dell'immissione di acque a elevata pressione favorisce un incremento di permeabilità, con conseguente infiltrazione di fluidi salini in porzioni della formazione geologica interessata dal fenomeno. In presenza di discontinuità geologiche e vicinanza alla superficie dello strato in coltivazione tali infiltrazioni possono generare emergenze sorgive di fluidi particolarmente arricchiti di sali con conseguente salinizzazione dei suoli e delle acque del reticolo idrografico. Oltre al fenomeno dell'idrofratturazione la risalita verso la superficie di fluidi salini è anche favorita dai fenomeni di collasso dei vuoti prodotti dalla dissoluzione con conseguente fuoriuscita in superficie. Apposite vasche di cattura intercettano queste emergenze con conseguente recupero dei fluidi salini prima della loro immissione nel reticolo idrografico. Tale recupero, per ovvie ragioni logistiche, è particolarmente efficace quando le emergenze sono localizzate all'interno dell'area di intercettazione delle vasche e in assenza di precipitazioni intense. Al contrario, nelle due eccezioni indicate, si avrà immissione di volumi più o meno consistenti di acque salate nel reticolo idrografico. Premesso che un'anomalia naturale di cloruri e solfati in aree di affioramento di formazioni di natura evaporitica sia normale è indubbio che l'attività mineraria effettuata con le modalità del "solution mining" incrementi tali valori. Nei documenti relativi agli inconvenienti ambientali verificati negli ultimi 20 anni nell'area di Saline di Volterra, si riscontrano frequentemente situazioni di criticità legate ad improvvisi picchi di salinità sui corsi d'acqua della zona. La mancanza di misurazioni tempestive nei casi citati e in generale di misure sistematiche sia in posizioni di monte che di valle rispetto alle aree minerarie ha sempre impedito di relazionare queste ultime con gli effetti cronici e di picco della salinizzazione dei corsi d'acqua.

Possibili tecnologie alternative

Un metodo alternativo per ottenere la salamoia concentrata da usare è la separazione

dell'acqua di mare (risorsa illimitata), laddove sia disponibile.

La costituzione chimica dell'acqua di mare è molto complessa poiché dipende da molteplici fattori tra i quali possiamo citare come principali: l'apporto delle acque continentali e degli scarichi d'acque e materiali dovuti alle attività umane, gli scambi e l'interazione tra superficie marina e atmosfera, i processi tra gli ioni in soluzione e i minerali costituenti i sedimenti del fondo e in sospensione, i processi biochimici. La proporzione dei sali, invece, rimane sempre uguale: in tutte le distese di acqua salata il più presente è il **cloruro di sodio**, più comunemente detto "sale da cucina", presente tra il 70% e l'80% in percentuale rispetto al totale dei sali disciolti. Altri elementi molto presenti come sali disciolti in forma ionica, sono **calcio, magnesio e carbonati, zolfo, potassio**. In piccole percentuali sono disciolti in mare molti altri elementi chiamati **oligoelementi**. Tra essi **stronzio, boro, silicio, fluoro, iodio**.

Un impianto di separazione dell'acqua di mare per la produzione di salamoia concentrata da alimentare ad un impianto cloro-soda, potrebbe essere costituito schematicamente da un sistema di purificazione molto spinto (generalmente due stadi in serie) seguita da una concentrazione, che dovrebbe aumentare la concentrazione salina di circa 10 volte.

Nella fattispecie la purificazione può prevedere vari processi quali ad esempio: precipitazione chimica mediante aggiunta di reagenti, adsorbimento su resine oppure nanofiltrazione per la separazione delle specie ioniche indesiderate (soprattutto cationi bi e trivalenti).



Stabilimento Altair: colonne adsorbimento rimozione calcio, magnesio, ecc. e modulo celle membrana

La fase di concentrazione può essere costituita da un impianto di evaporazione a multiplo effetto, sino ad arrivare ad ottenere una salamoia con 300 g/l in cloruro di sodio o potassio, oppure più economicamente ad un processo a due stadi costituito da un primo stadio ad osmosi inversa^[7] sino ad arrivare a 80 - 100 g/l ed un secondo stadio di evaporazione a multiplo effetto per arrivare alla concentrazione finale. Stimando indicativamente il fabbisogno energetico richiesto da un impianto di questo tipo, per ottenere un Kg di soluzione prodotta a 300 g/l di cloruro di sodio a partire da acqua marina, sono necessari circa 40 Wh elettrici e 300 Wh termici^[8]. Ciò costituisce una contropartita ambientale, oltre ad essere un costo.

In questo caso si ha il vantaggio di avere, come sottoprodotto, anche una considerevole quantità di acqua industriale che può essere utilizzata come valida alternativa all'emungimento delle falde acquifere ed ai prelievi di acque dolci superficiali. Il vantaggio di una concentrazione di questo tipo sarebbe quello di ottenere, come sottoprodotto, anche acqua industriale che potrebbe essere usata per il raffreddamento delle apparecchiature.

Tuttavia gli elevati costi di investimento e di esercizio (legati principalmente al costo dell'energia) rendono la soluzione della separazione dell'acqua di mare non competitiva col processo attuale.

Testo a cura di Fabrizio Franceschini e Andrea Villani

[1] (1) "Reference Document on Best Available Techniques (BREF) in the Chlor-Alkali Manufacturing industry" (December 2001); (2) "Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Chlor-alkali", Final draft (April 2013) disponibili su <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/>

[2] Oggetto di un prossimo articolo

[3] La bozza formale del nuovo BREF e la successiva Decisione, che rende cogente l'applicazione dello stesso, sono ormai prossime alla definitiva emanazione. Tali Decisioni, (ARPATnews 134-12) una volta emesse ufficialmente, obbligano le Autorità competenti all'interno della UE a recepire e conclusioni dei nuovi BREF al più tardi entro 4 anni. Nella fattispecie si imporrà alle aziende di abbandonare la tecnologia a mercurio per passare a quelle a membrana/diaframma

[4] Le membrane delle celle elettrolitiche installate richiedono, come specifica di corretto funzionamento, una concentrazione massima della sommatoria degli ioni calcio (Ca^{2+}) e magnesio (Mg^{2+}) non superiore a 20 ppb. Per le specifiche complete si rimanda alla tab. 2.4 della bozza del BREF¹ (2)

[5] Il 25 aprile del 1984 nel campo minerario di Belvedere di Spinello (CZ), dove dal 1970 la Montedison (oggi in gestione Syndial) sfruttava un giacimento di salgemma mediante tecnica dell'idrofratturazione e dissoluzione, si verificò un improvviso sprofondamento del versante di una collina in località Fontanelle, valutato circa 3,5 milioni di m³, con espulsione rapida di circa 100mila m³ di salamoia. L'onda di piena si abbatté sulla piana antistante per poi defluire lungo la valle Acqua del Gallo ed il fosso Baretta, invadendo canali di irrigazione e inquinando irrimediabilmente oliveti ed agrumeti per un totale di 120 ha. Un mese prima dell'evento comparvero sul terreno macroscopiche crepe e fessure che non furono messe in relazione con i vuoti sotterranei prodotti dalla dissoluzione

[6] Squarci P., 1998. Studio geologico idrogeologico e strutturale dei giacimenti di salgemma della Media Val di Cecina. Relazione Scientifica CNR

[7] Un impianto ad osmosi inversa è formato da una membrana semipermeabile. L'acqua viene fatta passare sotto pressione attraverso una membrana osmotica, che trattiene sali, ioni pesanti, composti organici. Si ottengono in uscita un'acqua demineralizzata e una ricca delle sostanze di scarto, che rappresenta la soluzione da alimentare al processo elettrolitico a celle

[8] Il fabbisogno di energia elettrica è pari a 10 Wh per Kg di soluzione prodotta. Considerando che in realtà la salamoia da alimentare alle celle è 3 volte più concentrata, il consumo sarà circa 3 volte, e quindi 30 Wh/Kg. Tenendo conto di ulteriori consumi dovuti a pretrattamenti, pompaggi vari, ecc. si arriva ad un totale di 40 Wh elettrici per Kg di salamoia prodotta. La parte finale da fare termicamente tiene conto che 1 Kg di acqua per essere evaporata richiede circa 700 Wh termici: tenendo conto di dover evaporare circa 2 Kg di acqua per ottenere 1 Kg di soluzione, si ha 1400 Wh termici. Considerando di fare un evaporatore a multiplo effetto e quindi di aumentare il fattore di efficienza (4 - 5 volte), si può considerare un consumo di 300 Wh termici per Kg di soluzione prodotta

File PDF



Regione Toscana

Il Sistema di gestione ARPAT
è certificato secondo la
norma UNI EN ISO 9001:2008
Registrazione N. 3198-A



Direttore responsabile: Marco Talluri

Autorizzazione del tribunale di Firenze: n. 5396 del 14 febbraio 2005

Redazione: ARPAT, Via N. Porpora, 22 - 50144 Firenze - tel. 055-3206050 fax 055-5305640

Email: arpatnews@arpat.toscana.it

Web: www.arpat.toscana.it/notizie/arpatnews

È possibile ricevere regolarmente ARPATNEWS, personalizzandone le modalità (periodicità, temi, ecc.), all'indirizzo: www.arpat.toscana.it/notizie/arpatnews/richiesta



Seguici su Twitter



Seguici su Youtube

È possibile inserire un proprio commento in calce a ciascun numero della versione Web ed è possibile esprimere un giudizio su questo servizio, come sulle altre attività svolte da ARPAT, all'indirizzo:

www.arpat.toscana.it/soddisfazione
