

IL CONTROLLO AMBIENTALE DELLA CHIMICA IN TOSCANA

LE REALTÀ PRODUTTIVE ASCRIVIBILI ALL'INDUSTRIA CHIMICA SONO MOLTEPLICI. QUELLE ASSOGGETTATE ALL'AUTORIZZAZIONE INTEGRATA AMBIENTALE (AIA) SPAZIANO DALL'INDUSTRIA DEI PRODOTTI INORGANICI E ORGANICI, ALL'INDUSTRIA DI FERTILIZZANTI, DEI PRODOTTI FITOSANITARI E DEI FARMACEUTICI, AGLI ESPLOSIVI. L'ESPERIENZA DI ARPA TOSCANA.

L'industria chimica comprende un'estrema varietà di categorie produttive che rende praticamente impossibile standardizzare le problematiche ambientali da esse derivanti. Basti pensare alle realtà produttive, assoggettate all'*autorizzazione integrata ambientale*¹ (AIA), in cui si spazia dall'industria dei prodotti inorganici e organici, all'industria di fertilizzanti, prodotti fitosanitari, farmaceutici, fino alla fabbricazione di esplosivi. In questo articolo illustriamo alcune criticità di specifiche aziende chimiche, messe in evidenza nel corso dell'attività di controllo di Arpa Toscana e le soluzioni adottate.

Il trattamento e il controllo delle emissioni

Nell'industria chimica organica o farmaceutica generalmente i processi produttivi sono caratterizzati da ampie variazioni nel quadro emissivo, dal momento che si tratta per lo più di impianti con funzionamento discontinuo (*batch*), legato sia alle materie prime sia alla fase di lavorazione. In figura 1 ad esempio il ciclo produttivo della ditta Lusochimica di Pisa².

Il principale impatto ambientale di un'attività di questo tipo riguarda l'aspetto delle emissioni atmosferiche nelle varie fasi operative quali il carico/scarico di solventi nelle apparecchiature (reattori, centrifughe, serbatoi ecc.), il riscaldamento, la messa sottovuoto ecc. Queste emissioni devono essere abbattute e nell'elenco delle *migliori tecniche disponibili* (MTD o BAT) di settore rientrano gli ossidatori termici, catalitici, condensatori criogenici ecc.

Nel corso di un campionamento

1 Termox sfiati presso sito Lusochimica.

2 Fase rimozione vecchio parco serbatoi.

FIG. 1
CHIMICA E
CONTROLLO
AMBIENTALE

Ciclo produttivo di un'azienda toscana che produce principi attivi per l'industria farmaceutica.

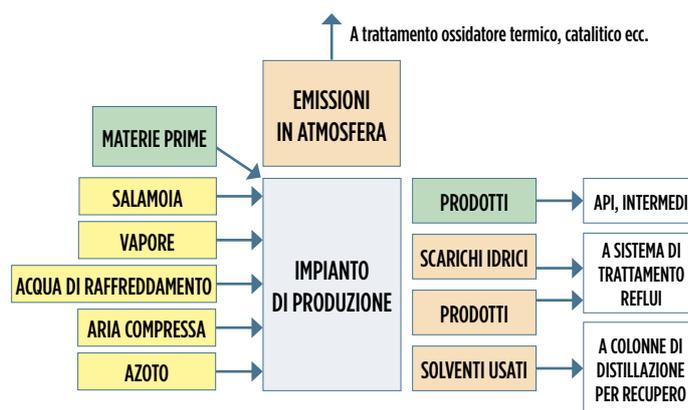


FOTO: ARCH. ARPAT

all'emissione principale a cui afferiscono gli sfiati di tutte le principali apparecchiature su cui è presente, tra i vari sistemi di abbattimento, un ossidatore termico (TOX) del tipo rigenerativo a 2 stadi, onde verificare il rispetto dei *valori limite di emissione* (VLE) di cui all'AIA³, fu accertato il non rispetto del VLE per il parametro COT con un valore medio di 35 mg/Nm³ (VLE = 20 mg/Nm³). Le analisi effettuate periodicamente dal gestore

(autocontrolli) sul parametro oggetto del supero avevano sempre evidenziato il rispetto del VLE

Nell'AIA definitiva⁴ venne prescritta, per tale emissione, l'installazione e la messa in funzione di un sistema di monitoraggio in continuo delle emissioni (SMCE) per il parametro COT. Nell'AIA è riportato che "... Il sistema di monitoraggio e registrazione in continuo del COT dovrà essere strutturato, calibrato e messo a punto in conformità con

le indicazioni date per le misure in continuo in Allegato 6 alla Parte quinta del D. Lgs. 152/06...". La normativa nazionale⁵ riporta anche che "Salvo diversamente indicato nel presente decreto, in caso di misure in continuo, le emissioni convogliate si considerano conformi ai valori limite se nessuna delle medie di 24 ore supera i valori limite di emissione e se nessuna delle medie orarie supera i valori limite di emissione di un fattore superiore a 1,25".

Come è noto tali sistemi (SMCE) producono dati espressi in valori medi orari, valori medi giornalieri ecc. Dai valori rilevati dallo SMCE e comunicati dalla ditta, si evidenziarono una serie di superamenti del parametro COT, espresso come valore medio orario ($20 \text{ mg/Nm}^3 \times 1,25 = 25 \text{ mg/Nm}^3$), dovuti alla variabilità del processo produttivo (distillazioni sotto vuoto, impiego solventi con volatilità maggiore di altri) (foto 1).

Per contenere definitivamente i livelli di COT, la ditta presentò un progetto in cui prevedeva di impiegare due *scrubber* usati in passato come sistema di abbattimento di emergenza, come pre-trattamento del flusso in ingresso al TOX, al fine di garantire una migliore omogeneizzazione del flusso di inquinanti in ingresso al combustore in condizioni normali⁶, unitamente all'installazione di un filtro⁷ a carbone attivo posto in serie a valle dell'ossidatore termico, e a monte del SMCE.

Acque, la complessità del controllo ambientale e della bonifica

La matrice "acque sotterranee" è particolarmente sensibile alla presenza d'impatto delle attività industriali, specialmente se tali attività sono connesse a tecnologie datate caratterizzate da sistemi di contenimento poco efficienti o, nel caso di nuovi insediamenti, implementate su vecchie aree industriali potenzialmente interessate da contaminazioni pregresse.

L'impatto di un'attività produttiva sulle matrici suolo e sottosuolo è normalmente riflesso nella qualità delle acque sotterranee dove con questo termine, nella maggior parte dei casi, non si intende la falda utilizzata per gli emungimenti che molto spesso è ubicata in acquiferi profondi, ma le acque sotterranee presenti nelle porzioni più superficiali del sottosuolo e in equilibrio con la pressione atmosferica (falda freatica o libera). Queste acque sotterranee vanno a saturare il primo strato di terreni situato al di sotto



FOTO: ARCH. ARPAT

2

della zona vadosa e sono praticamente sempre presenti anche in terreni a bassa permeabilità.

Eventuali singoli punti di rilascio di contaminanti nel suolo/sottosuolo rappresentano sorgenti puntuali di difficile identificazione mediante prelievo di campioni di terreno, specialmente se occulte o comunque non connesse direttamente con le sorgenti primarie di contaminazione. Dato che in genere le acque freatiche si rinvengono in terreni a profondità che raramente superano i 10m, una rete di monitoraggio efficiente e ben progettata può permettere l'identificazione dei rilasci accidentali occulti di contaminanti nel sottosuolo, prevenendo nel tempo l'instaurarsi di contaminazioni diffuse difficilmente rimediabili.

Una contaminazione nel suolo superficiale o profondo, anche se estremamente puntuale, con il tempo tenderà a trasferirsi per solubilizzazione nelle acque sotterranee del primo livello saturo sottostante distribuendosi e allargandosi secondo le direzioni imposte dal gradiente idraulico. Se la sorgente di rilascio è alimentata o comunque lisciviata con continuità, questa contaminazione delle acque sotterranee tenderà ad allargarsi rendendo sempre più semplice la sua identificazione mediante la realizzazione di appositi pozzi di monitoraggio.

In caso di terreni a bassissima permeabilità e/o bassi gradienti idraulici, il movimento del contaminante solubilizzato nelle acque sotterranee avverrà essenzialmente per diffusione in tutte le direzioni; in terreni permeabili si svilupperà invece un pennacchio di contaminazione allungato, secondo la

direzione di scorrimento della falda. L'allungamento del pennacchio sarà tanto più accentuato quanto maggiore è la permeabilità del terreno e il gradiente idraulico.

Di seguito si riportano brevemente 3 esempi. Sempre all'interno del sito Lusochimica è in corso la procedura di bonifica di un'area, dove in passato erano dislocati dieci serbatoi interrati, contenenti solventi, risalenti a prima che il Gruppo Menarini acquistasse il terreno (riconducibili alla precedente gestione). Su richiesta di Arpat, nel corso della fase istruttoria per il rilascio dell'AIA, fu installato un piezometro nel 2008, per monitorare l'eventuale presenza di contaminanti nelle acque sotterranee. A seguito del riscontro della presenza di inquinanti quali toluene, clorobenzene e suoi prodotti di dissociazione, in particolare benzene, la ditta ha attivato le procedure di bonifica previste dal DLgs 152/06. Le sorgenti primarie di contaminazione furono individuate, rimosse (vecchio parco serbatoi) e furono attivate le MISO (*misure di messa in sicurezza operative*) per la falda, interessata da un consistente plume di contaminazione (foto 2).

La MISE è rappresentata da un sistema *Pump&Treat*, costituito da un impianto di strippaggio con aria alimentato da due pozzi di sbarramento, che abbatte i contaminanti dall'acqua emunta. Questa può essere così scaricata nell'impianto di depurazione. L'aria di strippaggio, contenente la frazione organica contaminante, viene destinata all'impianto Termox descritto in precedenza. Le portate emunte sono



FOTO: ARPA TOSCANA

3

dimensionate, in rispetto della MISO, a contenere l'espansione del plume di contaminazione in falda. Allo stato attuale l'impianto rispetta le imposizioni normative previste per le MISO per il contenimento della contaminazione ma risulta essere, alla luce dei dati del monitoraggio periodico, ancora non sufficiente per il raggiungimento degli obiettivi di bonifica. Un ulteriore sviluppo delle attività di bonifica dovrà quindi prevedere la progettazione di interventi aggiuntivi che intervengano sull'effettiva rimozione della contaminazione in falda.

Il personale Arpat segue la procedura di bonifica, esaminando i report sulle attività di monitoraggio e MISE inviati dal gestore, effettuando verifiche analitiche durante i monitoraggi periodici sui piezometri e partecipando alla valutazione progettuale degli interventi di bonifica proposti.

Un caso analogo al precedente è stato riscontrato presso lo stabilimento Cromochim di Santa Croce S/A (PI) soggetto ad AIA⁸, dove sostanzialmente si svolgono le seguenti attività:

- produzione di liquori basici di cromo, utilizzati per la concia delle pelli per le aziende conciarie del distretto toscano⁹ che effettuano il ciclo di concia al cromo¹⁰
- stoccaggio materie prime per aziende conciarie, cromo di recupero.

Presso il sito, su indicazione di Arpat e sempre nell'ambito della richiesta di AIA, furono installati anni fa due piezometri per monitorare lo stato del sottosuolo, onde escludere in particolare la contaminazione dello stesso da cromo esavalente. Durante tali monitoraggi



FOTO: ARPA TOSCANA

4

sui piezometri, furono rilevati valori di solventi clorurati superiori alle *concentrazione di soglia di contaminazione* (CSC)¹¹, a seguito dei quali fu attivata la procedura di bonifica prevista¹² dalla norma, e avviate le indagini di caratterizzazione ambientale (foto 3). I risultati di queste indagini evidenziarono la presenza di una sorgente di contaminazione, ubicata in corrispondenza del vecchio parco serbatoi interrati dismesso pochi anni prima. Il parco serbatoi e quindi la sorgente primaria erano stati rimossi, ma evidentemente restava nel terreno sottostante una contaminazione secondaria che dava luogo allo sviluppo di un plume di contaminazione nella falda freatica presente nell'area. La ditta presentò un progetto di un sistema di *Pump & Treat* per la messa in sicurezza e bonifica della falda, che fu approvato dalla Conferenza dei servizi. Tale sistema prevede l'emungimento da un pozzo perforato nell'area contaminata con successivo desorbimento dei contaminanti mediante carboni attivi. Le acque depurate sono poi riutilizzate come acque di processo nel ciclo industriale della ditta. Il monitoraggio periodico delle acque sotterranee per il controllo delle attività di bonifica ha messo in evidenza anche superamenti dei limiti per alcuni metalli pesanti che sono al momento oggetto di indagine per accertarne le cause.

L'ultimo esempio riguarda un'azienda che svolge l'attività di fabbricazione di prodotti chimici inorganici che, fino al 2008, utilizzava il processo cloro-soda con tecnologia a mercurio per poi passare a quella a membrana. Nel corso degli anni la ditta è stata impegnata nella bonifica di un corso d'acqua che attraversa il sito, contaminato da mercurio nella sua matrice solida (sedimenti) dagli scarichi dell'attività industriale, precedentemente

all'entrata in vigore della normativa di settore¹³. L'intervento, a causa della estensione della contaminazione e della sua distribuzione ha previsto la messa in sicurezza permanente¹⁴ del *talweg* del corso d'acqua nel suo tratto prossimo allo stabilimento (foto 4).

Andrea Villani e Fabrizio Franceschini

Arpa Toscana

NOTE

¹ Elencate nella categoria 4 dell'allegato VIII della parte II del Dlgs 152/2006 come mod. dal Dlgs 46/2014.

² L'attività dello stabilimento farmaceutico di Pisa della Luscochimica (ex Laboratori Guidotti), facente parte del Gruppo Menarini, rientra nella classe IED (ex Ippc) 4.5 "Fabbricazione di prodotti farmaceutici compresi i prodotti intermedi".

³ Determinazione dirigenziale 5628 del 22.12.2009 della Provincia di Pisa.

⁴ Determinazione dirigenziale 4750 del 16.10.2012 della Provincia di Pisa.

⁵ Par. 2.2. dell'allegato 6 alla parte quinta del Dlgs 152/06.

⁶ Conservando anche la funzione di *back-up* in caso di fermate improvvise del Termox.

⁷ Da attivare unicamente in caso di avvicinamento del VLE medio orario valori misurati ovvero oltre una certa pre-soglia di allarme fissata a 19 mg/Nm³.

⁸ L'attività dello stabilimento Cromochim di Santa Croce S/A (PI) rientra nella classe di attività IED (ex Ippc) 4.2 d) "Fabbricazione di prodotti chimici inorganici, e in particolare: sali, quali cloruro d'ammonio, clorato di potassio, carbonato di potassio, carbonato di sodio, perborato, nitrato d'argento".

⁹ Nel distretto toscano si effettua prevalentemente la concia al cromo nelle aree di Santa Croce S/A, Fucecchio, Castelfranco di Sotto e Montopoli Valdarno, mentre a Ponte a Egola-San Miniato quello al vegetale, dove si usano tannini naturali o sintetici.

¹⁰ Il ciclo conciario al cromo utilizza prodotti chimici sia in forma liquida (più pregiata), sia in forma solida, a base di solfato basico di cromo ($[Cr^{3+}(OH)-(SO_4)_2]$), ovvero cromobase, il cui titolo viene espresso in termini di percentuale di anidride cromica (Cr_2O_3). Presso lo stabilimento Cromochim si ottengono tre tipologie di cromobase in forma liquida (titolo 12÷13%, 14÷16%, 16÷18%).

¹¹ Tab. 2, all. 5, titolo V, parte quarta del Dlgs 152/06.

¹² Art. 242 del Dlgs 152/06.

¹³ Legge Merli.

¹⁴ Realizzata con la costituzione di alcune briglie di trattenuta e la regolarizzazione del fondo mediante corazzatura artificiale.

3 Impianto Pump&Treat presso sito Cromochim.

4 Messa in sicurezza permanente del talweg del corso d'acqua.