

**ARCHIVES HISTORIQUES
DE LA COMMISSION**

**COLLECTION RELIEE DES
DOCUMENTS "COM"**

COM (75)339

Vol. 1975/0137

Historical Archives of the European Commission

Disclaimer

Conformément au règlement (CEE, Euratom) n° 354/83 du Conseil du 1er février 1983 concernant l'ouverture au public des archives historiques de la Communauté économique européenne et de la Communauté européenne de l'énergie atomique (JO L 43 du 15.2.1983, p. 1), tel que modifié par le règlement (CE, Euratom) n° 1700/2003 du 22 septembre 2003 (JO L 243 du 27.9.2003, p. 1), ce dossier est ouvert au public. Le cas échéant, les documents classifiés présents dans ce dossier ont été déclassifiés conformément à l'article 5 dudit règlement.

In accordance with Council Regulation (EEC, Euratom) No 354/83 of 1 February 1983 concerning the opening to the public of the historical archives of the European Economic Community and the European Atomic Energy Community (OJ L 43, 15.2.1983, p. 1), as amended by Regulation (EC, Euratom) No 1700/2003 of 22 September 2003 (OJ L 243, 27.9.2003, p. 1), this file is open to the public. Where necessary, classified documents in this file have been declassified in conformity with Article 5 of the aforementioned regulation.

In Übereinstimmung mit der Verordnung (EWG, Euratom) Nr. 354/83 des Rates vom 1. Februar 1983 über die Freigabe der historischen Archive der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft und der Europäischen Atomgemeinschaft (ABl. L 43 vom 15.2.1983, S. 1), geändert durch die Verordnung (EG, Euratom) Nr. 1700/2003 vom 22. September 2003 (ABl. L 243 vom 27.9.2003, S. 1), ist diese Datei der Öffentlichkeit zugänglich. Soweit erforderlich, wurden die Verschlussachen in dieser Datei in Übereinstimmung mit Artikel 5 der genannten Verordnung freigegeben.

COMMISSIONE DELLE COMUNITÀ EUROPEE

COM(75) 339 def.

Bruxelles, il 14 luglio 1975

Proposta di
DIRETTIVA DEL CONSIGLIO
relativa ai rifiuti provenienti dall'industria del biossido
di carbonio

COM(75) 339 def.

MOTIVAZIONEI. INTRODUZIONE

La presente direttiva si basa sui principi esposti nel programma d'azione delle Comunità europee in materia di ambiente del 20.12.1973, G.U. n° C 112, e in particolare : "prevenire, ridurre, e, per quanto possibile, sopprimere l'inquinamento e gli inconvenienti ambientali" (titolo I pag. 5).

La maggior parte delle fabbriche produttrici di biossido di titanio (TiO_2) scaricano attualmente i loro rifiuti in alto mare o negli estuari, facendo affidamento sull'"effetto tampone" del mare per neutralizzare la parte acida e sulla capacità di ossigeno dell'ambiente per trasformare il solfato ferroso in solfato ferrico, mentre gli altri rifiuti (ossidi vari di metalli pesanti) si depositano naturalmente sul fondo del mare.

Si deve inoltre osservare che la domanda di biossido di titanio sul mercato europeo è in aumento e che i produttori sperano di raddoppiare la loro capacità in 10 anni, sia aumentando la produzione di stabilimenti preesistenti, sia creando nuove fabbriche.

Il processo generalmente seguito in Europa è il processo "solfato" (1). Per ottenere TiO_2 a partire dai minerali più correnti (Ilmenite e Slag) è necessario attaccarli con acido solforico. Una tonnellata di TiO_2 produce 2,6 t di rifiuti, composti soprattutto d'acido solforico e di solfato di ferro. Nel caso di autorizzazione dello scarico in mare e ipotizzando un raddoppio della produzione, si otterrebbe quasi inevitabilmente un raddoppio dell'inquinamento marino provocato da tali rifiuti.

Una serie completa di campagne di controllo dell'inquinamento è stato effettuato sugli attuali luoghi di scarico, a richiesta delle autorità nazionali e talvolta degli stessi produttori.

(1) Il capitolo 1 della relazione tecnica tratta dettagliatamente questa parte.

L'analisi dei risultati di tali controlli ha permesso di constatare che i rifiuti dell'industria del TiO_2 sono potenzialmente o realmente nocivi. Gli effetti negativi sull'ambiente marino sono dovuti soprattutto all'acidità, alla presenza di solfato ferroso e probabilmente di altri metalli (metalli pesanti).

Tali effetti negativi possono, secondo i casi, assumere le varie forme seguenti a seconda del modo e luogo di scarico.

- 1) riduzione dell'ossigenazione e del pH delle acque e aumento della loro concentrazione di Fe e di metalli pesanti.
- 2) Rarefazione temporanea della biomassa zooplanctonica e induzione di effetti che provocano un'alterazione della struttura morfologica dei suoi composti :
 - repulsione e allentamento di talune specie ittiche;
 - riduzione della biomassa della produzione e della diversità specifica delle biocenosi bentonica e/o nectobentonica nella zona di scarico. Nei casi più gravi, si può arrivare alla scomparsa totale della vita animale.
- 3) Alterazione del colore, della trasparenza e della torbidità dell'acqua, riduzione temporanea della fotosintesi, del fitoplancton e della produzione primaria, soprattutto nel caso di scarichi in superficie. Deposito sui fondi marini di ossidi ferrici e di ossidi di altri metalli nel caso di scarichi negli estuari e sui fondi a scarsa profondità.
- 4) Non si sono invece constatati rischi di tossicità per l'uomo per effetti indotti dal consumo di specie provenienti dai luoghi dove sono stati effettuati gli scarichi.

E' opportuno quindi diminuire progressivamente, entro scadenze ragionevoli e realistiche, gli scarichi in mare di tali rifiuti. Nella parte I della relazione tecnica è stato compilato un inventario dei rifiuti derivanti dalla fabbricazione del TiO_2 . Tali rifiuti sono stati suddivisi in quattro grandi categorie che corrispondono ai rifiuti delle fabbriche ai vari stadi di fabbricazione :

- insolubili dopo filtrazione
- copperas (solfato ferroso)
- acidi forti
- acidi deboli o soluzioni povere.

In tale rapporto si è esaminato come e a che prezzo tali rifiuti potevano essere eliminati sia mediante trasformazione, sia mediante riciclaggio. Si deve notare che i valori dei costi di trattamento datano fine 1973 - inizio 1974 e devono essere quindi aggiornati in funzione dell'evoluzione della congiuntura. Uno studio è in corso in tal senso; bisogna comunque tener presente che le cifre esposte nella relazione rimangono valide ai fini di una valutazione dell'entità dei costi di trattamento rispetto al prezzo finale e di un raffronto delle varie soluzioni possibili.

2. COMMENTI SU TALUNI ARTICOLI E ALLEGATI

La presente direttiva ha come obiettivo la diminuzione progressiva, e la successiva soppressione dell'inquinamento del mare provocato dai rifiuti provenienti dalla industria del biossido di titanio.

1) Durante il periodo di transizione fra la situazione attuale e la riduzione quasi completa degli scarichi in mare, sono state previste numerose fasi al fine di permettere all'industria di adattarsi alla situazione :

1^a fase 1975 / 1.1.1978

Durante tale periodo gli stabilimenti preesistenti e quelli nuovi potranno effettuare gli scarichi dei loro rifiuti in mare o negli estuari previa autorizzazione (art. 4 e 5) e con riserva del controllo ecologico dell'ambiente (art.7).

2^a fase 1.1.1978 / 1.1.1981

Gli stabilimenti preesistenti dovranno essere dotati di impianti di trattamento in modo che "l'inquinamento risultante dopo trattamento non sia superiore al 70% dell'inquinamento totale lordo senza trattamento" (art. 8-3). Tali disposizioni corrispondono ad una diminuzione d'inquinamento del 30%; il restante 70% puo'

essere scaricato in mare o negli estuari (art. 4 e 5 e art. 8).

Gli stabilimenti nuovi dovranno essere dotati di impianti di trattamento in modo che "l'inquinamento risultante dopo trattamento non sia superiore al 30% dell'inquinamento totale lordo senza trattamento (art. 8-2). Tali disposizioni corrispondono ad una riduzione d'inquinamento del 70%, mentre il residuo 30% puo' essere scaricato in mare o negli estuari (art. 4 e 5 e art. 8).

Si arriverà quindi ad un certo grado di inquinamento totale cui potrà far seguito una prima diminuzione.

3^a fase 1.1.1981/1.1.1985

Gli stabilimenti preesistenti dovranno essere dotati di impianti di trattamento in modo che "l'inquinamento risultante dopo trattamento non sia superiore al 30% dell'inquinamento totale lordo senza trattamento (art. 8-3 e all. II). Cio' corrisponde alla situazione degli stabilimenti nuovi della seconda fase - ossia una riduzione d'inquinamento del 70%, con il residuo 30% scaricato in mare o negli estuari (art. 4 e 5 e art. 8).

Gli stabilimenti nuovi sono nella stessa situazione in cui si trovavano nella 2^a fase.

Si arriverà quindi a una notevole riduzione dell'inquinamento totale.

4^a fase - a partire dall'1.1.1985

Gli stabilimenti preesistenti e quelli nuovi dovranno trattare i loro effluenti in modo che solo 5% dell'inquinamento totale lordo possa essere scaricato in mare o negli estuari (art. 8/2-3).

La riduzione dell'inquinamento totale sarà del 95%.

2) La direttiva si presenta quindi in tre parti :

- 1^a parte : autorizzazione preventiva
- 2^a parte : controllo ecologico dell'ambiente
- 3^a parte : misure da adottare per "ridurre e sopprimere l'inquinamento e gli inconvenienti ambientali".

1 - La scelta del luogo di scarico e le caratteristiche dei rifiuti devono essere presi in considerazione e deve essere esaminata con cura la loro reciproca interazione. E' per tale ragione che lo scarico in mare potrà essere effettuato solo in determinate condizioni (art. 5), e il deposito a terra dovrà rispondere a determinate esigenze imperative (art. 6).

2 - Durante il periodo in cui sarà ancora effettuato lo scarico in mare, è necessario procedere ad un controllo ecologico dell'ambiente; saranno quindi necessarie campagne di controllo dell'ambiente marino (art. 7). Esse avranno per oggetto la tossicità acuta, lo sviluppo larvale e i tests di bioaccumulo nelle catene pelagiche.

3 - Le industrie del settore saranno tenute a :

- a) immagazzinare a terra i rifiuti insolubili dopo filtrazione
- b) procedere a un certo numero di riduzioni dell'inquinamento totale (ossia 30%, 70% 95%) (articolo 8 + Allegato II).

Tali riduzioni corrispondono a tecniche effettivamente realizzabili.

Per esempio, per gli stabilimenti che utilizzano l'ilmenite, la riduzione di 30% corrisponderebbe al trattamento dei copperas, 70% al trattamento dei copperas e degli acidi forti, 95% al trattamento dei copperas, degli acidi forti e della maggior parte degli acidi deboli.

3) Si deve notare che i periodi di 3 anni in un caso e di 6 anni nell'altro devono permettere alle industrie di adattarsi in condizioni economiche e tecniche realistiche. (Vedi parte I, par. 2 e 3 del documento tecnico).

Nel caso di stabilimenti nuovi i progetti di costruzione possono tener conto di tali esigenze (copperas + acidi forti).

Nel caso di stabilimenti preesistenti, il trattamento dei copperas (disidratazione + arrostimento o deposito su appositi terreni di scarico), potrà essere effettuato nel corso di tale periodo di tre anni. Il periodo previsto di 6 anni dovrebbe permettere a tali stabilimenti di operare una scelta per il trattamento degli acidi forti. Infine il periodo di 10 anni proposto per la riduzione del 95% sembra essere ragionevole per ottenere un trattamento ottimale degli acidi deboli.

- 2.4. L'applicazione di una tale direttiva, comporterà non soltanto la soppressione quasi totale dell'inquinamento marino dovuto a questo tipo di produzione, ma favorirà anche il riciclaggio dei rifiuti.

3. ASPETTI GIURIDICI

Numerosi Stati membri hanno già adottato disposizioni legislative che si applicano fra l'altro all'eliminazione dei rifiuti provenienti dall'industria del biossido di titanio.

La legge tedesca del 7 giugno 1972 sull'eliminazione dei rifiuti prevede l'obbligo sia per la collettività che per i privati, di adottare impianti speciali per trattare, immagazzinare e evacuare i rifiuti solidi.

Analogamente la legge francese del 1917 sugli stabilimenti industriali nocivi, mal sistemati e insalubri si applica ai fabbricanti di biossido di titanio, in quanto procedono al trattamento dei minerali, fra l'altro con l'acido solforico che può provocare un alteramento delle acque (vedi n° 295 della nomenclatura di tale legge). Le ordinanze prefettizie emesse in base alla suddetta legge che autorizzano la creazione di stabilimenti industriali prevedono condizioni che regolano fra l'altro lo scarico delle acque residue nei corsi d'acqua.

Un nuovo progetto di legge fissa condizioni ancor più severe. Secondo tale testo ogni autorizzazione accordata dovrà prendere in considerazione pericoli o inconvenienti che lo stabilimento industriale in causa può presentare per la natura e l'ambiente e deve fissare le condizioni di installazione e di funzionamento, in particolare per la depurazione e l'evacuazione delle acque residue, come pure per i rifiuti e i residui.

In Italia, agli scarichi effettuati in mare si applica il codice della pesca (legge 963 del 1965).

Negli altri Stati membri sono applicate le leggi generali relative alla tutela delle acque, dell'aria e del suolo.

La proposta di direttiva allegata, basata sull'articolo 100 del trattato CEE, ha quindi come obiettivo di ravvicinare le legislazioni e di costituire un insieme coerente di disposizioni applicabili in tutti gli Stati membri.

In virtu' delle disposizioni dell'articolo 100 del Trattato, è richiesto il parere del Parlamento europeo e del Comitato Economico e Sociale.

./.

Proposta di direttiva del Consiglio relativa ai rifiuti provenienti dalla
industria del biossido di titanio

IL CONSIGLIO DELLE COMUNITA' EUROPEE,

Visto il Trattato che istituisce la Comunità Economica Europea, in particolare l'articolo 100,

Vista la proposta della Commissione,

Visto il parere del Parlamento Europeo,

Visto il parere del Comitato Economico e Sociale;

Considerando che i rifiuti provenienti dall'industria del biossido di titanio presentano rischi pregiudizievoli per la salute dell'uomo e per l'ambiente, compresa la fauna e la flora acquatiche; che è quindi opportuno diminuire progressivamente l'inquinamento provocato dallo scarico in mare di tali rifiuti fino alla sua soppressione totale;

Considerando che il programma d'azione delle Comunità Europee in materia d'ambiente (1) approvato con la dichiarazione del 22 novembre 1973 dal Consiglio delle Comunità Europee e dai rappresentanti degli Stati membri, riuniti in sede di Consiglio, prevede la necessità di intraprendere un'azione comunitaria per quanto riguarda taluni rifiuti tossici e in particolare i rifiuti provenienti dall'industria di biossido di titanio;

Considerando che le legislazioni nazionali relative ai rifiuti provenienti dalla industria del biossido di titanio differiscono da uno Stato membro all'altro; che tali disparità possono ostacolare gli scambi all'interno della Comunità ed hanno quindi un'incidenza diretta sul funzionamento del mercato comune;

Considerando che la direttiva CEE n° del Consiglio (2) riguarda l'eliminazione dei rifiuti in generale; che per i rifiuti particolarmente nocivi occorre prevedere un regime speciale che dia ogni garanzia per la tutela della salute dell'uomo e la salubrità dell'ambiente contro gli effetti pregiudizievoli causati dai

(1) G.U. C 112 del 20.12.1973

(2) G.U.

rifiuti, l'abbandono o il deposito incontrollato di tali rifiuti; che cio' riguarda in particolare i rifiuti, provenienti dall'industria biossido di titanio;

Considerando che per raggiungere tali obiettivi occorre prevedere un meccanismo di autorizzazione preventiva per tutti gli scarichi nei corsi d'acqua, nei laghi e nel mare, come pure per l'immersione in mare o il deposito al suolo o nel suolo dei rifiuti provenienti dal procedimento di produzione del biossido di titanio; che per gli stabilimenti industriali situati sul territorio di uno Stato membro, tale autorizzazione deve essere rilasciata dall'autorità competente di tale Stato; che per gli stabilimenti industriali situati sul territorio di uno Stato terzo, l'autorizzazione deve essere rilasciata dall'autorità competente dello Stato membro sul cui territorio i rifiuti sono immagazzinati o depositati;

Considerando che è opportuno subordinare inoltre il rilascio di tale autorizzazione a condizioni specifiche, sia per quanto riguarda l'immersione in mare o lo scarico negli estuari dei rifiuti che per quanto riguarda il loro deposito al suolo o nel suolo;

Considerando che per garantire la sorveglianza dell'ambiente marino, è necessario che tutti gli scarichi operati in una zona marittima o in un estuario siano effettuati contemporaneamente a un controllo sistematico dell'ecologia generale dell'ambiente;

Considerando che per proteggere i mari che circondano la Comunità occorre prevedere dei livelli ai quali debbono limitarsi gli scarichi di inquinanti, che tali livelli debbono essere raggiunti in fasi successive entro un termine massimo di 10 anni dall'entrata in vigore della direttiva; che gli stabilimenti industriali già esistenti o nuovi, come pure le nuove capacità degli stabilimenti industriali già esistenti, debbono utilizzare le tecniche di lotta antinquinamento in modo da raggiungere tali livelli entro i termini prescritti;

HA ADOTTATO LA PRESENTE DIRETTIVA :

Articolo 1

- 1) La presente direttiva ha come obiettivo la diminuzione progressiva e la soppressione dell'inquinamento marino causato dai rifiuti provenienti dall'industria di biossido di titanio.
- 2) Ai sensi della presente direttiva, si intende per :
 - rifiuti : ogni residuo risultante dai processi di produzione del biossido di titanio;
 - eliminazione : la raccolta, il trasporto, il trattamento dei rifiuti, il riciclaggio o recupero, come pure l'immagazzinamento e il deposito al suolo o nel suolo e/o lo scarico nei corsi d'acqua, nei laghi e nel mare, nonché l'immersione in mare;
 - stabilimenti industriali già esistenti, gli stabilimenti industriali che hanno raggiunto la loro piena capacità produttiva prima della data di entrata in vigore della presente direttiva;
 - stabilimenti industriali nuovi; gli stabilimenti industriali in corso di creazione che non hanno raggiunto la loro piena capacità di produzione il giorno dell'entrata in vigore della presente direttiva, come pure tutti gli stabilimenti industriali che saranno creati dopo tale data.

Articolo 2

Gli Stati membri adottano le misure necessarie affinché i rifiuti vengano eliminati :

- senza pericolo per la salute dell'uomo;
- senza rischio per l'acqua, l'aria ed il suolo, la fauna e la flora;
- senza degradazione della natura e del paesaggio.

Articolo 3

Gli Stati membri adottano le misure necessarie per promuovere il trattamento, il riciclaggio e il recupero dei rifiuti.

Articolo 4

Lo scarico nei corsi d'acqua, nei laghi e nel mare, l'immersione in mare o il deposito al suolo o nel suolo dei rifiuti debbono essere sottoposti ad un'autorizzazione preventiva rilasciata dall'autorità competente dello Stato sul cui territorio è situato lo stabilimento industriale.

Per quanto riguarda i rifiuti provenienti da stabilimenti industriali situati sul territorio di uno Stato terzo, tale autorizzazione è rilasciata dall'autorità competente dello Stato membro sul cui territorio tali rifiuti sono immagazzinati o depositati.

Articolo 5

1) In caso d'immersione in mare o di scarico negli estuari, l'autorità competente, in base alle informazioni fornite conformemente all'allegato 1, accorda l'autorizzazione di cui all'articolo precedente a condizione :

- a) che non si arrechi nessun pregiudizio alla navigazione, alla pesca, alla ricreazione, all'estrazione minerale, alla dissalazione, alla piscicoltura e alla molluschicoltura, alle regioni aventi un interesse scientifico particolare e agli altri usi leciti del mare;

- b) che non esistono altri mezzi di distruzione o di eliminazione.
- 2) Qualunque siano le modalità e il grado di trattamento applicati agli effluenti presi in considerazione, l'autorizzazione non può essere accordata se il tasso di diluizione non è tale da assicurare che il pH delle acque recettrici, al di fuori del punto immediato dello scarico, non superi il pH che causa una tossicità acuta.

Articolo 6

In caso di deposito al suolo o nel suolo e qualunque siano le modalità e il grado di trattamento applicati agli effluenti presi in considerazione, l'autorizzazione di cui all'articolo 4 è subordinata al rispetto delle seguenti condizioni :

- a) l'iniezione sotterranea è vietata;
- b) i residui insolubili della filtrazione debbono essere depositati a terra a condizioni tali da non arrecare pregiudizio alle falde freatiche;
- c) i prodotti di trattamento dei coperas, degli acidi forti, degli acidi deboli, e dei rifiuti diversi dagli insolubili dopo filtrazione, se non sono riutilizzati in seguito, possono essere depositati al suolo o nel suolo a condizione che non arrechino pregiudizio alle falde freatiche.

Articolo 7

- 1) Qualunque siano le modalità e il grado di trattamento degli effluenti che debbono essere scaricati, tutti gli scarichi effettuati in una zona marittima o in un estuario debbono essere accompagnati da un controllo sistematico dell'ecologia generale dell'ambiente.
- 2) Tale controllo riguarda in particolare :
- a) l'inventario ecologico dello stato attuale della zona in cui si effettuano gli scarichi. Tale disposizione è obbligatoria nel caso di installazione di stabilimenti industriali nuovi o dell'aumento della capacità di stabilimenti industriali preesistenti;

- b) il prelievo di specie di molluschi, crostacei, pesci e organismi planctonici. Tali prelievi sono effettuati periodicamente da un organismo designato dallo Stato membro sul cui territorio è situato lo stabilimento industriale. In caso di inquinamento che oltrepassa i limiti delle frontiere nazionali, l'organismo è designato dalla Commissione.
- 3) Oltre a tale controllo dell'evoluzione dell'ambiente marino, vengono effettuate periodicamente prove di tossicità acuta su alcune specie di molluschi, crostacei, pesci e plancton comuni nel luogo in cui avvengono gli scarichi. Entro le 36 ore successive alle prove di controllo della tossicità acuta non si dovrà verificare alcun esito letale per le specie esaminate, ad una diluzione dell'effluente di 1/5000 per 80% delle specie esaminate. Le prove saranno completate da altri esami sullo sviluppo delle larve, che dovranno concludersi con la sopravvivenza totale delle larve dopo 24 ore ad una diluzione dell'effluente di 1/5000.
- 4) Al termine di tali controlli, gli scarichi sono sospesi se :
- a) l'esame dell'ecologia generale della zona mostra una degradazione sensibile dell'ecologia generale della zona;
 - b) le prove di tossicità indotta per accumulo dei metalli nelle catene trofiche indicano un accumulo pericoloso per la salute dell'uomo;
 - c) le prove di tossicità acuta non sono conformi ai valori sopraindicati.

Articolo 8

- 1) Gli Stati membri adottano le misure necessarie affinché gli stabilimenti industriali nuovi e preesistenti siano provvisti di impianti per il trattamento dei loro effluenti.
- 2) Dal 1° gennaio 1978, l'inquinamento totale degli stabilimenti industriali nuovi risultante dopo trattamento deve essere inferiore al 30% dell'inquinamento totale lordo senza trattamento e a datare dal 1° gennaio 1985 l'inquinamento deve essere inferiore al 5%.
- ./.

- 3) Dal 1° gennaio 1978, l'inquinamento totale degli stabilimenti industriali preesistenti risultante dopo trattamento deve essere inferiore al 70% dello inquinamento totale lordo senza trattamento, a datare dal 1° gennaio 1981 deve essere inferiore al 30% e a datare al 1° gennaio 1985, deve essere inferiore al 5%.
- 4) Questo inquinamento totale lordo è definito secondo la categoria di inquinamento e il tipo di minerale utilizzato in conformità all'allegato II.

Articolo 9

Gli stabilimenti industriali preesistenti che aumentano la loro capacità di produzione dopo l'entrata in vigore della presente direttiva sono tenuti :

- sia a rispettare le disposizioni dell'articolo 8 paragrafo 2 di cui sopra per la parte corrispondente all'aumento della produzione nonché dell'articolo 8 paragrafo 3 per la parte corrispondente alla produzione esistente alle date corrispondenti all'attuazione di ognuna di tali disposizioni;
- sia ad applicare un trattamento globale agli stabilimenti industriali preesistenti e nuovi, in modo che l'inquinamento totale risultante dopo trattamento non sia superiore al totale degli inquinamenti ammissibili in conformità all'articolo 8 paragrafi 2 e 3.

Articolo 10

Salve restando le disposizioni della presente direttiva, gli Stati membri possono adottare disposizioni più severe.

Articolo 11

Gli allegati I e II sono parte integrante della presente direttiva.

Articolo 12

Gli Stati membri attuano le misure necessarie per ottemperare alla presente direttiva entro un termine massimo di 18 mesi dalla notifica e ne informano senza indugio la Commissione.

Gli Stati membri comunicano alla Commissione il testo delle disposizioni di diritto interno da essi adottate nel settore regolato dalla presente direttiva.

Articolo 13

La presente direttiva è destinata agli Stati membri.

A L L E G A T O 1

Disposizioni che regolano il rilascio dell'autorizzazione preventiva per l'immersione (1) dei rifiuti in mare e lo scarico negli estuari.

1. Caratteristiche dei rifiuti

- a) Quantità e composizione;
- b) Quantità delle sostanze e materiali che devono essere immersi o scaricati al giorno (alla settimana, al mese);
- c) Forma in cui i rifiuti sono destinati a essere immersi o scaricati : solida, fangosa, liquida;
- d) Proprietà fisiche (in particolare solubilità e densità) chimiche, biochimiche (domanda di ossigeno, apporto nutritivo) e biologiche (presenza di virus batteri, lieviti, parassiti, ecc.);
- e) Tossicità;
- f) Persistenza;
- g) Accumulo nelle materie o sedimenti biologici;
- h) Trasformazioni chimiche e fisiche dei rifiuti dopo lo scarico, in particolare eventuale formazione di nuovi composti;
- i) Probabilità di alterazioni che diminuiscono la possibilità di commercializzazione delle risorse (pesci, molluschi, ecc.).

2. Caratteristiche del luogo di immersione o di scarico e metodi di deposito.

- a) Situazione geografica, profondità e distanza rispetto alla costa;
- b) Ubicazione rispetto alle risorse vive in fasi adulte e giovani;
- c) Ubicazioni rispetto alle zone di ricreazione;
- d) Metodi di condizionamento, se necessari;
- e) Diluzione iniziale realizzata col metodo di scarico proposto;
- f) Dispersione, caratteristiche dello spostamento orizzontale e del mescolamento verticale;
- g) Esistenza ed effetti degli scarichi e immersioni in corso e precedenti nella regione (compresi gli effetti di accumulo).

(1) A norma della Convenzione di Londra sulle operazioni d'immersione in mare.

Le categorie di inquinamento da ridurre secondo le disposizioni agli articoli 8 e 9 sono le seguenti :

1° categoria : inquinamenti per tossicità diretta

- ioni SO_4 acidità (per quanto riguarda il sistema all'acido solforico)
- ioni CL acidità (per quanto riguarda il sistema cloro)
- cationi Fe (per quanto riguarda i due sistemi).

2° categoria : inquinamento per tossicità indiretta :

- cationi metallici diversi dal ferro (Ti, Cr, V, Ni)
(per quanto riguarda i due sistemi).

ALLEGATO 2

Scarichi lordi corrispondenti al sistema solfato (riferiti alla fabbricazione di una tonnellata di TiO₂ ed espressi in Kg.

		Ilmenite norvegese	Ilmenite australiana	Slag canadese	Minerale arricchito
Inquinamento di categoria I	Ioni SO ₄ (acidità)	4.250	3.170	2.830	2.330
		+	+	+	+
	Cationi ferro(1)	<u>920</u>	<u>680</u>	<u>170</u>	<u>55</u>
	Totale	5.200	3.850	3.000	2.400
Inquinamento di categoria 2	Altri cationi metallici	110	100	200	120

(1) Tenuto conto delle aggiunte di fabbricazione

A L L E G A T O 2 (seguito)

Scarichi lordi corrispondenti al sistema al CLORO
(riferiti alla fabbricazione di una tonnellata di
TiO₂ ed espressi in Kg).

	Cloro consumato (1)	Rutile naturale 1.860	Rutile sintetico 1.860	Ilmenite australiana 2.500 - 2.800
Inquinamento di categoria I	Ioni Cl (acidità)	70	55	da 970 a 680
	+	+	+	+
	Fer (2)	1	25	450
	<u>Totale</u>	<u># 70</u>	<u>80</u>	<u># 1.300</u>
Inquinamento di categoria 2	Altri cationi metallici	16	25	35

(1) valori riportati come promemoria

(2) tenuto conto delle aggiunte di fabbricazione.

L'INQUINAMENTO PROVOCATO DALL'INDUSTRIA
DEL BIOSSIDO DI TITANIO

RELAZIONE TECNICA

L'INQUINAMENTO PROVOCATO DALL'INDUSTRIA DEL BLOSSIDO
DI TITANIO - RELAZIONE TECNICA

Generalità	pag. 2
<u>Parte I - L'industria del TiO₂</u>	
CAPITOLO I : PROPRIETA' ED IMPIEGHI DEL TIO ₂	" 3
1) proprietà pigmentarie	
2) impieghi	" 4
3) situazione economica	" 5
CAPITOLO II : PROCEDIMENTI	" 6
CAPITOLO III: MATERIE PRIME	" 7
CAPITOLO IV : RESIDUI DOVUTI ALLA PRODUZIONE DEL TIO ₂ "	8
I. GENERALITA'	" 8
II. PROCEDIMENTO ALLO ZOLFO	" 11
1. Prodotti di rifiuto derivati dal procedimento	
2. Eliminazione o trattamento dei prodotti di rifiuto derivati dal procedimento	" 21
1° definizione	
2° elenco dei principali mezzi di eliminazione e trattamento applicabili ai "prodotti di rifiuto" derivati dal procedimento	" 21
3° insieme dei trattamenti e prodotti di rifiuto finali	" 25
A. OBIETTIVI	" 25
B. DATI DI BASE	" 26
C. VALUTAZIONE DEI COSTI	" 28
D. RIEPILOGO	" 30
III. PROCEDIMENTO AL CLORO	" 33
Prodotti di rifiuto derivati dal procedimento	
1° Generalità	
2° A. Prodotti di rifiuto corrispondenti al minerale rutilo naturale	pag. 35
B. Prodotti di rifiuto corrispondenti al minerale rutilo sintetico	" 36
C. Prodotti di rifiuto corrispondenti al minerale ilmenite australiana	" 37

3° Trattamenti	pag. 38
A. Effluenti presi in considerazione	" 38
B. Principali procedimenti	" 39

Parte 2 - Aspetti ecologici

CAPITOLO V : STIMA DELLE MODIFICHE FISICO-CHIMICHE DOVUTE AGLI SCARICHI	" 42
CAPITOLO VI: STUDIO DEGLI EFFETTI BIOLOGICI DEGLI SCARICHI	" 49
Vari aspetti del problema	
§ I. AZIONI A BREVE TERMINE	" 50
1) Dati sul comportamento della flora e della fauna marine in prossimità degli scarichi	" 50
2) Dati sperimentali sul comportamento a diverse concentrazioni dell'ef- fluente	
Determinazione delle soglie di tossicità acuta	" 53
Risultati	" 57
3) Stima delle conseguenze dirette degli scarichi sulla fauna e sulla flora marine	" 60
§II. AZIONI A LUNGO TERMINE	" 63
1) Processi "naturali" di accumulo	" 63
2) Studi svolti in laboratori sullo accumulo e sulla tossicità indotta	" 66
3) Osservazioni su tenori in metalli pesanti degli organismi marini rac- colti nella zona dei residui	" 69
§ III. CONCLUSIONI	" 72

PARTE I

L'INDUSTRIA DEL BLOSSIDO DI TITANIO

GENERALITA'

Il mondo moderno ha bisogno di un determinato numero di manufatti per garantire ad ogni cittadino un certo livello ed una certa qualità di vita.

L'ottenimento di questi differenti prodotti su scala industriale si puo' sintetizzare nel seguente rapporto :

$$\text{materia prima} + \text{materiali impiegati per la trasformazione} + \text{energia} \\ = \text{prodotto} + \text{prodotti di rifiuto} \\ \text{(allo stato solido, liquido, gassoso).}$$

Un fatto risulta pertanto evidente : tutto cio' che è immesso nel ciclo di produzione si ritrova alla fine dello stesso.

Nel caso di talune industrie, quasi tutta la materia prima di partenza viene trasformata e nel ciclo produttivo si ritrovano pochi prodotti di rifiuto (ad esempio : petrolchimica). In altre industrie, invece, la materia prima è relativamente povera di elementi di base del prodotto finito ed è quindi determinante l'apporto di altri materiali per la trasformazione della materia prima stessa.

Tale è il caso dell'industria per la produzione di ossido di titanio. Una tonnellata di TiO_2 determina una quantità di prodotti di rifiuto dell'ordine di 2,6 t per il procedimento più comunemente impiegato, senza calcolare il consumo d'acqua.

CAPITOLO I - PROPRIETA' ED IMPIEGHI DEL TiO₂

1) Proprietà pigmentarie

Il biossido di titanio è attualmente considerato il miglior pigmento bianco: più avanti saranno esaminate le principali proprietà che contribuiscono ad assicurare questa superiorità.

Si noterà innanzitutto che due forme commerciali di questo pigmento, "l'Anatasio" ed il "Rutilo" corrispondono a due forme cristalline del biossido di titanio : si ricorre agli stessi nomi per designare le analoghe forme cristalline che si possono trovare in natura con un grado di purezza inferiore.

La qualità essenziale di un pigmento è la sua opacità, e cioè il potere di riflessione del pigmento stesso in dispersione in un ambiente.

Questa opacità di riflettere la luce è dovuta alla riflessione della stessa sulle interfacce cristallo-ambiente e dipende dall'indice di rifrazione del cristallo e, per una determinata concentrazione di pigmento, dal numero di facce del cristallo.

Il primo valore è intrinseco al cristallo, il secondo è migliorato da dimensioni sempre più piccole dei cristalli, superiori tuttavia ad una dimensione minima connessa alla lunghezza d'onda della luce da riflettere.

Pertanto, il biossido di titanio è un pigmento molto efficace, dal momento che presenta i seguenti requisiti :

- ha il più alto indice di rifrazione fra tutti i pigmenti tradizionali (l'indice medio del "rutilo sintetico per una lunghezza d'onda di 450 nm è 2,291);
- se ne possono sintetizzare cristalli di dimensioni ottimali (0,05 - 1,5 μ);
- ha un'ottima trasparenza nel campo visibile.

Il rutilo e l'anatasio presentano un differente comportamento nel campo degli ultravioletti. Questo differente comportamento si concretizza in una diversa resistenza alla luce da parte delle pitture nelle quali sono utilizzati.

Infine si osservi che induzioni di ossidi metallici consentono di migliorare la umettibilità e la dispersibilità dei pigmenti e di conseguenza di migliorare la qualità delle dispersioni.

2) Impieghi

Sono state già osservate le caratteristiche fondamentali dei cristalli di rutilo e di anatasio. Queste proprietà hanno determinato una vastissima diffusione del biossido di titanio in numerosi campi di applicazione, di cui riportiamo i principali (1) :

- pitture e vernici	50%
- carta	20%
- materie plastiche	10%
- gomma	4,5%
- rivestimenti per pavimenti	4%
- inchiostri	2,5%
- ceramiche	2,5%
- fibre sintetiche	1,2%
- altri, fra cui cosmetici e prodotti farmaceutici	5,3%.

Il consumo di questo pigmento, dato il suo campo di applicazione, puo' essere considerato come un indice del grado di sviluppo industriale di un paese.

Le ripartizioni fra i vari campi di applicazione possono cambiare da un paese all'altro, ma tuttavia si puo' osservare che, mentre gli altri settori variano da 3 a 15%, le pitture e le vernici rappresentano più della metà del consumo totale.

In ognuna di queste applicazioni, il biossido di titanio costituisce una sospensione nei differenti mezzi.

(1) Questa ripartizione degli impieghi, relativa alla situazione USA, è tratta dallo studio EPA-230/1-73-015 del 1974.

3) Situazione economica

E' evidente che l'avvenire del biossido di titanio è legato allo sviluppo dei suoi tradizionali campi d'applicazione, dove sono trascurabili gli effetti della concorrenza di analoghi prodotti.

Nel 1974 l'incremento medio annuo del consumo mondiale di biossido di titanio è stato calcolato a circa il 5%: si può tuttavia prevedere un ulteriore aumento di questa percentuale negli anni futuri.

Alla fine del 1974 questa notevole richiesta ha provocato un aumento dei prezzi che si sono attestati su circa 595 UC per tonnellata di anatasio e 720 UC per tonnellata di rutilo (prezzi rilevati a metà dicembre 1974 per stock di 20 tonnellate).

I prezzi dei prodotti provenienti dal Giappone sono i più elevati; seguono i prezzi europei, eccezion fatta per quelli della Francia e della Gran Bretagna, sottoposti a tassazione alla data dell'1.7.1974. Infine, i prezzi praticati dagli USA sembrano i meno cari.

Paesi Prezzi senza tasse stock di 20 t	USA UC/Kg	Belgio UC/Kg	Francia UC/Kg	R.F.G. UC/Kg	Olanda UC/Kg	Italia UC/Kg	G.B. UC/Kg
Luglio 74 anatasio	0,458	0,570	0,333	0,432	0,561	0,585	0,380
rutilo	0,500	0,676	0,580	0,674	0,671	0,713	0,424

I prezzi in UC/Kg del luglio 1974 sono calcolati sul corso dei cambi del 16.7.1974 e considerando che 1 UC = 50 FB, come da European Chemical New, vol. 25 n. 642.

./.

CAPITOLO II - PROCEDIMENTI

Presentazione dei procedimenti

La produzione dei pigmenti "biossido di titanio" consiste nel preparare un biossido di titanio di elevatissima purezza, partendo da un minerale che già lo contiene, ma combinato ad altri elementi.

Nessun processo di preparazione industriale del biossido di titanio consente "d'estrarre" selettivamente questo prodotto.

Infatti i due soli procedimenti industriali oggi esistenti consistono in un attacco all'insieme del minerale, seguito da operazioni selettive per estrarre il composto del titanio: un'ultima tappa consente di ottenere il biossido di titanio partendo dal composto intermedio.

Questi due procedimenti sono quello detto "allo zolfo" e quello detto "al cloro".

Con il procedimento allo zolfo, il minerale è attaccato con l'acido solforico; l'idrossido di titanio è quindi precipitato selettivamente ed infine si ottiene il biossido di titanio a mezzo di calcinazione dell'idrossido.

Con il procedimento al cloro, il minerale è clorato, il tetracloruro di titanio così ottenuto viene prima separato meccanicamente dagli altri cloruri con dei mezzi meccanici, poi viene distillato. Alla fine del ciclo il biossido di titanio è ottenuto per ossidazione del tetracloruro di titanio. (Il procedimento al cloro si applica in generale soltanto ai minerali ricchi di Ti (Rutilo). Una sola ditta è riuscita ad applicare questo processo a dei minerali più poveri (Ilmenite).

CAPITOLO III - MATERIE PRIME

Tutto il biossido di titanio è preparato partendo dal minerale come si riscontra in natura. Il titanio è presente allo stato di titanato di ferro nei minerali più ordinari (Ilmenite) e già sotto forma di TiO_2 cristallizzato (forma Rutilo) nei minerali più ricchi.

Le riserve di minerale del tipo Rutilo sono scarse ed in via di esaurimento, mentre quelle di minerali ordinari, come l'ilmenite, sono molto consistenti. In particolare esistono enormi giacimenti in Canada ed in Norvegia.

Nel complesso, la disponibilità di minerale non dovrebbe porre problemi per i prossimi 75 anni. Cio' nonostante sono in corso notevoli sforzi di ricerca e di sviluppo per la preparazione di un minerale molto ricco di TiO_2 (Rutilo sintetico) partendo dal minerale tipo Ilmenite, essendo ben noti i problemi ecologici posti dai minerali di quest'ultimo tipo.

CAPITOLO IV - RESIDUI ALLA PRODUZIONE DI TiO_2

1. Generalità

In questo capitolo si citeranno due categorie di "prodotti di rifiuto" :

- a) i prodotti di rifiuto inerenti al procedimento, corrispondono alla applicazione del processo di produzione, cioè alle differenti separazioni che intervengono nel procedimento stesso prima di ogni trattamento;
- b) i prodotti di rifiuto finali, che sono ottenuti dopo aver eliminato o trattato i prodotti di rifiuto del procedimento e che possono essere identici a questi ultimi, se l'impianto non effettua alcuna eliminazione o trattamento. Tuttavia si considera per definizione come "eliminazione o trattamento dei prodotti di rifiuto del procedimento" ogni intervento in grado di apportare una modifica alle loro caratteristiche, dalla semplice diluizione intesa a diminuire la concentrazione, fino a procedimenti molto complessi in grado di modificare profondamente la natura del prodotto stesso.

Prima di affrontare più dettagliatamente questo capitolo concernente i prodotti di rifiuto, sarà bene notare che la produzione della industria dei pigmenti " TiO_2 " è molto semplice nella sua definizione, poiché si tratta di biossido di titanio di grande purezza. In ogni stima si potranno trascurare i particolari additivi che consentono di migliorare le proprietà dei pigmenti, così come le quantità di residui impuri che risultano essere di scarsa consistenza.

Dal momento che la produzione è basata unicamente sul biossido di titanio, ogni altra materia prima diverrà di conseguenza prodotto di rifiuto durante una delle fasi di lavorazione. Inoltre si avrà biossido di titanio anche nei prodotti di rifiuto, poiché la produzione di questo è effettuata con una certa resa.

Per questa ragione nel paragrafo II si sono presi in considerazione per il procedimento allo zolfo quattro casi di produzione di TiO_2 basati sui seguenti minerali :

- Ilmenite norvegese
- Ilmenite australiana
- Slag canadese
- Un ipotetico minerale arricchito che contenga all'incirca l'88% di TiO₂ (quantità massima possibile per il procedimento allo zolfo).

Uguualmente, nel § III sono presi in considerazione, per il procedimento al cloro, tre casi di produzione basati sui seguenti minerali :

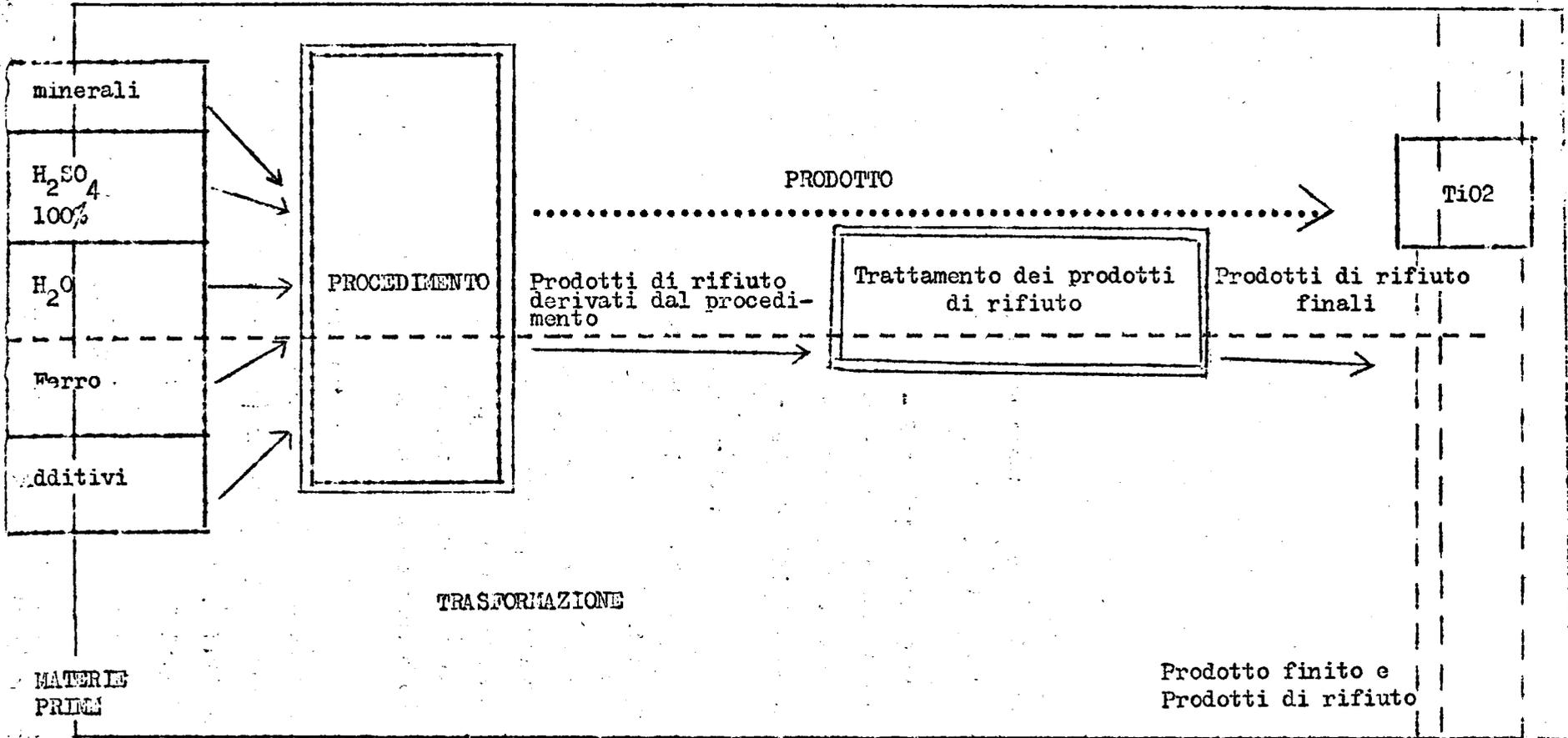
- Rutilo naturale
- Rutilo sintetico
- Ilmenite (ipotetico).

Per ognuna di queste produzioni, occorrerà tener conto :

- della quantità di materie prime immesse nel ciclo di lavorazione;
- della quantità globale dei prodotti di rifiuto derivata da queste materie prime;
- delle grandi categorie dei prodotti di rifiuto, specificandone natura e quantità.

In tal modo sarà possibile discernere la distribuzione dei diversi elementi di base nei principali prodotti di rifiuto ottenuti nella lavorazione.

BILANCIO



§ II. PROCEDIMENTO ALLO ZOLFO

1) Prodotti di rifiuto derivati dal procedimento

Generalità

Lo scopo dei calcoli riportati in questo capitolo non potrebbe essere quello di ottenere l'esatta composizione degli effluenti : in effetti anche se tale calcolo è stato tentato, cio' è avvenuto per ottenere un'analisi globale coerente, fondata su ipotesi ben definite.

Queste ipotesi possono essere oggetto di discussioni ed i calcoli possono essere adattati, ma per quanto riguarda i principali prodotti di rifiuto esse consentono un'impostazione quantitativa valida per i diversi tipi di produzione e per le differenti capacità degli stabilimenti industriali dei maggiori produttori europei.

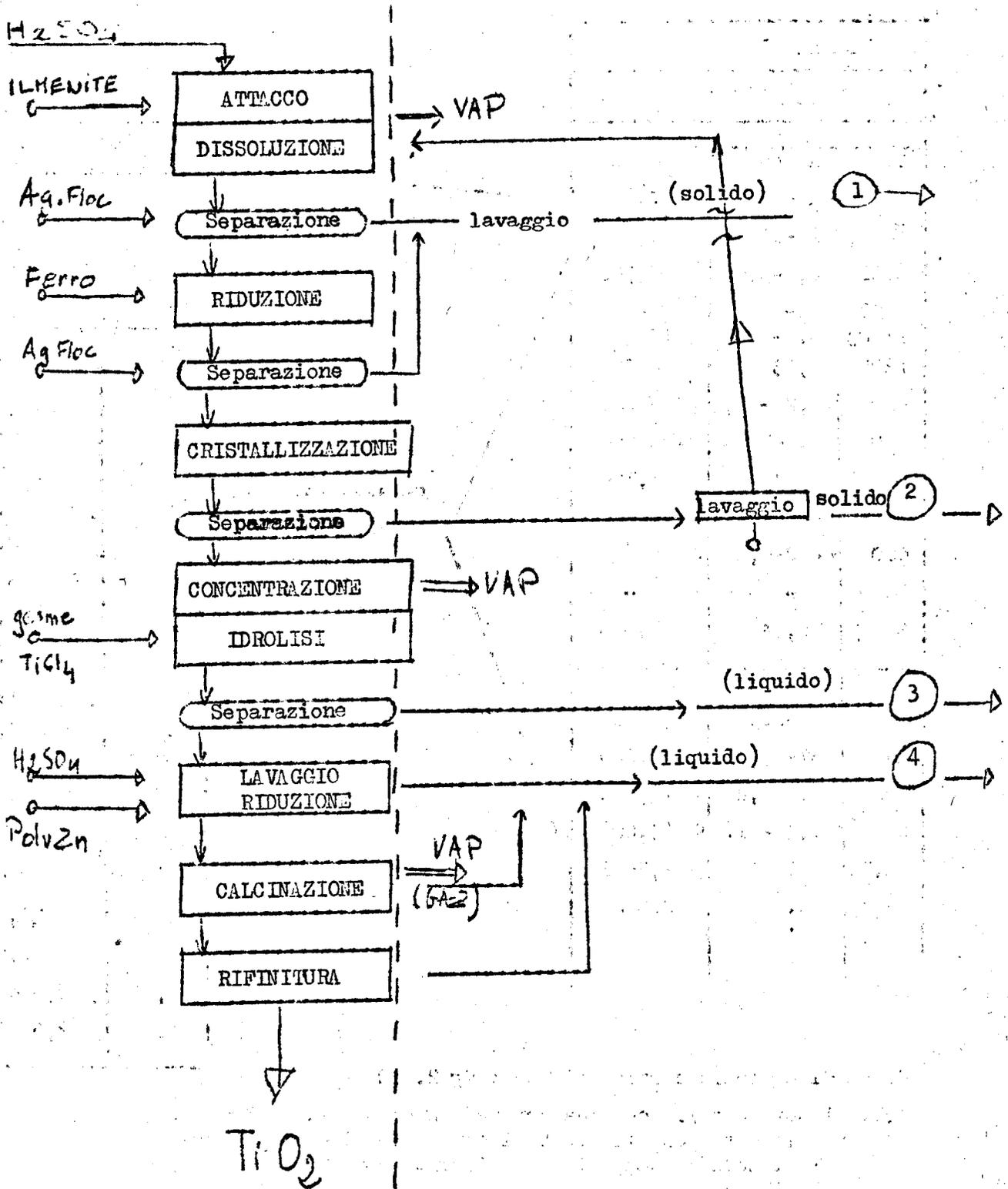
Si considerano quattro principali categorie di prodotti di rifiuto, corrispondenti a possibili raggruppamenti degli effluenti derivati dal procedimento :

- gli insolubili dopo filtrazione (prodotto di rifiuto 1)
- i solfati ferrosi ("Copperas" (prodotti di rifiuto 2)
- gli "acidi forti" (prodotti di rifiuto 3)
- gli "acidi deboli" (prodotto di rifiuto 4).

Tali prodotti di rifiuto sono ottenuti dopo le operazioni schematizzate nella tavola seguente (tavola 2).

./.

TiO₂ - PROCEDIMENTO ALLO ZOLFO (ILMENITE)



PRODOTTI DI RIFIUTO CORRISPONDENTI AL MINERALE - A. ILMENITE NORVEGHESE 3-21

MINERALE DI PARTENZA		
ILMENITE NORVEGHESE		
	%	Kg.
TiO2	44-45	1130,000
FeO	33-34	837,500
Fe2O3	12-13	312,500
SiO2	2,5-3,0	68,700
ZrO2	< -	-
Al2O3	0,5-0,7	15,000
P2O5	0,03	0,700
MnO	< 0,2 - 0,3	5,000
MgO	4,5-5,5	125,000
Cr2O3	0,07	1,700
V2O5	0,15-0,17	4,000
CaO	< 0,2-0,3	< 6,200
Na2O	-	-
S	0,04	1,000
	p.p.m	grammi
Ni	84-119	253,000
Zn	57-93	187,000
Cu	< 6,8-8,2	< 18,000
Cd	< 1,3 - 1,9	< 4,000
Pb,Be	1	2,5 cias
Sb,Hg	1	2,5 cias

Resa 88,5%

PRODOTTO
TiO2 : 1 t

PRODOTTI DI RIFIUTO INEVITABILI emersi in quantità di metallo (kg)	
Ti	78,000
Fe	766,000
Si	32,000
Zr	-
Al	4,000
P	0,142
Mn	3,870
Mg	75,000
Cr	0,559
V	1,060
Ca	4,275
← in grammi	
S	1000,
Ni	253,000
Zn	< 187,000
Cu	< 18,000
Cd	< 4,000
Pb, Be	2,5 ciascuno
Sb, Hg	2,5 ciascuno

Prodotti di rifiuto

Massa di minerale corrispondente : Kg 2.500

N.B. Il totale della colonna non corrisponde a 2.500 Kg per il fatto che le masse di ogni elemento presentano valori medi in rapporto a differenti composizioni dell'ilmenite.

La complessità di questa tabella consente però di valutare la qualità e la quantità globale dei prodotti di rifiuto.

ILMENITE NORVEGESE

Le quantità riportate qui di seguito si riferiscono ad 1 tonnellata di prodotto finito e si basano sui valori della tabella precedente.

Prodotto di rifiuto 1 Insolubili

	81 Kg	(SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, Cr ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , MnO, V ₂ O ₅ , CaO Si, Ni, Zn, Cu, Cd, Be, Sb, Hg)
+	81 Kg	H ₂ O (supponendo H ₂ O = 50% del peso totale)
	<u>162 Kg</u>	

Prodotto di rifiuto 2 - "Copperas"

	3.372 Kg	vari solfati, di cui 2.941 Kg FeSO ₄ · 7H ₂ O
+	460 Kg	H ₂ O
+	<u>23 Kg</u>	H ₂ SO ₄ libero
	3.855 Kg	

Prodotto di rifiuto 3 - Acido forte

	727 Kg	vari solfati, di cui 585 Kg di FeSO ₄
+	34 Kg	TiO ₂ in sospensione
+	41 Kg	TiO ₂ in soluzione
+	1.482 Kg	H ₂ SO ₄ (esp. in 100%) concentrazione 20%
+	<u>5.127 Kg</u>	H ₂ O
	7.411 Kg	

Prodotto di rifiuto 4 - Acido debole

	391 Kg	vari solfati, di cui 315 Kg di FeSO ₄
+	28 Kg	TiO ₂ in sospensione
+	22 Kg	TiO ₂ in soluzione
+	800 Kg	H ₂ SO ₄ (e p. in 100%) concentrazione 10%
+	<u>6.758 Kg</u>	H ₂ O
	8.000 Kg	

PRODOTTI DI RIFIUTO CORRISPONDENTI AL MINERALE B.
ILMENITE AUSTRALIANA

MINERALE DI PARTENZA			resa : 38,5%	PRODOTTO	
ILMENITE	AUSTRALIANA			espressi in quantità di metallo (Kg)	
TiO2	55,4	1130,000	Prodotti di rifiuto →	TiO2 : 1 tonn.	
FeO	23,8	485,450			
Fe2O3	16,9	344,800			
SiO2	0,15	3,060			
ZrO2	-	-			
Al2O3	0,94	19,200			
P2O5	0,08	1,650			
MnO	0,72	14,700			
MgO	0,27	5,500			
Cr2O3	0,14	2,850			
V2O5	0,17	3,500			
CaO	0,02	0,400			
Na2O	-	-			
K2O	-	-			
S	0,01	0,200			
Ni	-	-			
Zn	-	-			
Cu	-	-			
Cd	-	-			
Pb, Be	-	-			
Sb, Hg	-	-			
				Ti	78,000
				Fe	498,000
				Si	1,400
				Zr	-
				Al	5,080
				P	0,330
				Mn	11,370
				Mg	3,300
				Cr	0,940
				V	0,920
				Ca	0,280
				S	0,200
				Ni	-
				Zn	-
				Cu	-
				Cd	-
				Pb,Be	-

Massa di minerale corrispondente : 2.040 Kg

N.B. : Il totale della colonna non corrisponde a 2.040 Kg per il fatto che le masse di ogni elemento presentano valori medi in rapporto a differenti composizioni dell'ilménite.

La complessità di questa tabella consente però di valutare la qualità e la quantità globale dei prodotti di rifiuto.

ILMENTITE AUSTRALIANA

Le quantità riportate qui di seguito si riferiscono ad 1 tonnellata di prodotto finito e si basano sui valori della tabella precedente.

Prodotto di rifiuto 1 - Insolubili

20 Kg (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, MgO, Cr₂O₃, P₂O₅, MnO, V₂O₅, CaO
Si, Ni, Zn, Cu, Cd, Be, Sb, Hg)

20 Kg H₂O (ipotesi H₂O = 50% del peso totale)
40 Kg

Prodotto di rifiuto 2 - "Copperas"

1.768 Kg solfati vari, di cui 1.750 Kg FeSO₄, 7H₂O
+ 241 Kg H₂O
+ 12 Kg H₂SO₄ libero
2.021 Kg

Prodotto di rifiuto 3 - Acido forte

637 Kg solfati vari, di cui 584 Kg di FeSO₄
+ 34 Kg TiO₂ in sospensione
+ 38 Kg TiO₂ in soluzione
+ 1.250 Kg H₂SO₄ (esp. in 100%) concentrazione 20%
+ 4.291 Kg H₂O
6.250 Kg

Prodotto di rifiuto 4 - Acido debole

343 Kg solfati vari, di cui 314 Kg di FeSO₄
+ 28 Kg TiO₂ in sospensione
+ 21 Kg TiO₂ in soluzione
+ 672 Kg H₂SO₄ (esp. in 100%) concentrazione 10%
+ 5.663 Kg H₂O
6.727 Kg

PRODOTTI DI RIFIUTO CORRISPONDENTI AL MINERALE -- C. SLAG CANADESE

MINERALE DI PARTENZA			PRODOTTO	
S L A G CANADESE			TiO2 : 1 tonn.	
	%	Kg	PRODOTTI DI RIFIUTO INEVITABILI	
TiO2	70,72	1130,000	espressi in quantità di metallo (Kg)	
FeO	12,15	194,138	Ti	78,000
Fe2O3	1,50	23,960	Fe	159,751
SiO2	3,5 -5,0	67,100	Si	31,3
Zr O2	-	-	Zr	-
Al2O3	4,0-6,0	79,990	Al	21,14
P2O5	0,025	0,399	P	0,081
MnO	0,2	3,195	Mn	2,472
MgO	4,5-5,5	79,892	Mg	47,935
Cr2O3	0,25	3,994	Cr	1,314
V2O5	0,5 -0,6	8,788	V	2,33
CaO	1,2	19,174	Ca	13,210
Na2O	-	-	Na	0,798
K 2O	-	-	S	-
S	0,05	0,798	Ni	1,068
MiO	0,085	1,358	Sb	(1,1)
Zn	-	1,1	Cu	0,189
Cu	0,015	0,239	Pb	(0,07)
Cd	-	-		
Pb.Be	-	0,07		
Sb.Hg	-	-		

Resa 88,5%

Prodotti di Rifiuto

Massa di minerale corrispondente : 1.600 Kg.

N.B. Il totale della colonna non corrisponde a 1.600 Kg per il fatto che le masse di ogni elemento presentano valori medi in rapporto a differenti composizioni di slag.

La complessità di questa tabella consente però di valutare la quantità e la qualità globali dei prodotti di rifiuto.

SLAG CANADESE

Le quantità riportate cui di seguito si riferiscono ad 1 tonnellata di prodotto finito e si basano sui valori della tabella precedente.

Prodotto di rifiuto 1 - Insolubili

107 Kg (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Cr_2O_3 , P_2O_5 , MnO ,
 V_2O_5 , CaO , Si , Ni , Zn , Cu , Cd , Be , Sb , Hg)
+ 107 Kg H_2O (ipotesi $\text{H}_2\text{O} = 50\%$ peso totale
214 Kg

Prodotto di rifiuto 2 - "Copperas"

Non esiste

Prodotto di rifiuto 3 - Acido forte

630 Kg solfati vari, di cui 303 Kg di FeSO_4
+ 34 Kg TiO_2 in sospensione
+ 33 Kg TiO_2 in soluzione
+ 1.440 Kg H_2SO_4 (esp. in 100%) concentrazione 20%
+ 5.063 Kg H_2O
7.200 Kg

Prodotto di rifiuto 4 - Acido debole

339 Kg solfati vari, di cui 163 Kg di FeSO_4
+ 28 Kg TiO_2 in sospensione
+ 19 Kg TiO_2 in soluzione
+ 778 Kg H_2SO_4 (esp. in 100%) concentrazione 10%
+ 6.624 Kg H_2O
7.780 Kg

PRODOTTI DI RIFIUTO CORRISPONDENTI AL MINERALE - D. MINERALE ARRICCHITO
(analogo allo slag canadese) (ipotesi)

MINERALE DI PARTENZA			PRODOTTO	
MINERALE ARRICCHITO			TiO2 : 1 tonnellata	
	%	Kg	PRODOTTI DI RIFIUTO INEVITABILI	
			Espressi in quantità di metallo (Kg)	
TiO2	88,000	1130,000	Ti	78,000
FeO	5,00	64,204	Fe	52,133
Fe2O3	0,50	6,420	Si	9,746
SiO2	1,65	21,187	Zr	-
ZrO2	-	-	Al	6,779
Al2O3	2,00	25,681	P	0,026
P2O5	0,01	0,128	Mn	0,795
MnO	0,08	1,027	Mg	15,408
MgO	2,00	25,681	Cr	0,422
Cr2O3	0,10	1,284	V	0,680
V2O5	0,20	2,568	Ca	3,538
CaO	0,40	5,136	Na	-
Na2O	-	-	S	0,256
K2O	-	-	Ni	1,068
S	0,02	0,256	Zn	-
NiO	0,03	0,385	Cu	0,101
Zn	-	-		
Cu	0,01	0,128		
Cd	-	-		
Pb, Be	-	-		
Sb, Hg	-	-		

resa : 88,5%

Prodotti di rifiuto

Messa di minerale corrispondente : 1.284 Kg

./.

MINERALE ARRICCHITO

Le quantità riportate qui di seguito si riferiscono ad 1 tonnellata di prodotto finito e si basano sui valori della tabella precedente.

Prodotti di rifiuto 1 - Insolubili

57 Kg (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Cr_2O_3 , P_2O_5 , MnO , V_2O_5 , CaO
Si, Ni, Zn, Cu, Cd, Be, Sb, Hg)
+ 57 Kg H_2O (ipotesi H_2O + 50% peso totale)
114 Kg

Prodotti di rifiuto 2 - "Copperas"

Non esiste

Prodotto di rifiuto 3 - Acido forte

185 Kg solfati vari, di cui 98 Kg di FeSO_4
+ 34 Kg TiO_2 in sospensione
+ 31 Kg TiO_2 in soluzione
+ 1.395 Kg H_2SO_4 (espressa in 100%) concentrazione 20%
+ 5.330 Kg H_2O
6.975 Kg

Prodotti di rifiuto 4 - Acido debole

100 Kg solfati vari, di cui 53 Kg di FeSO_4
+ 28 Kg TiO_2 in sospensione
+ 17 Kg TiO_2 in soluzione
+ 750 Kg H_2SO_4 (espresso in 100%) concentrazione 10%
+ 6.605 Kg H_2O
7.500 Kg

2) Eliminazione o trattamento dei prodotti di rifiuto derivati dal procedimento

1. Definizione

Per "eliminazione o trattamento dei prodotti di rifiuto derivati dal procedimento" si intende qualsiasi intervento che determini una modifica delle loro caratteristiche : tale intervento può variare da una semplice diluizione al fine di ridurre la concentrazione sino a complicatissime operazioni che modificano profondamente la natura del prodotto di rifiuto.

2. Elenco dei principali mezzi di eliminazione e trattamento applicabili ai "prodotti di rifiuto derivati dal procedimento".

- SCARICO IN MARE (1)* Si può eseguire direttamente a partire dalla costa o mediante spargimento in mare : è un metodo molto seguito per i prodotti di rifiuto solubili ("Copperas" e soluzioni acide).
- Iniezione sotterranea Richiede particolari condizioni geologiche. Il suo impiego negli U.S.A. (DuPont) solleva forti critiche. Gli effluenti "iniiettati" non devono contenere sospensioni che potrebbero ostruire i pozzi.
- STOCCAGGIO A TERRA (2) Si ricorre a questo metodo per i prodotti di rifiuto insolubili. Lo stoccaggio a terra dei prodotti di rifiuto solubili ("Copperas") pone numerosi problemi a motivo di questa solubilità e delle rilevanti quantità dei prodotti stessi. La Società THAIN & MULHOUSE a Thann (Francia) accumula a terra gli insolubili, i "Copperas" ed anche i prodotti di neutralizzazione dei suoi succhi acidi (produzione 20.000 tonnellate/anno di TiO_2).
- NEUTRALIZZAZIONE (3) Si ricorre raramente a questo metodo che porta ad un imponente volume di prodotti di neutralizzazione ed il cui costo è elevato. Al momento in Europa soltanto la Società THAIN & MULHOUSE impiega questo metodo per i suoi succhi acidi (a Thann). Negli U.S.A. la "SCM" neutralizza la frazione di acido diluito, ed

(*) Soltanto i metodi numerati sono applicabili a priori nel contesto europeo.

i prodotti neutralizzati sono nuovamente poi diluiti ed eliminati.

Produzione di Gesso

Per la produzione di gesso sulla base della neutralizzazione dei succhi acidi occorrono particolari condizioni locali. Negli U.S.A. la società American Cyanamid ha realizzato un impianto per la produzione di elementi da costruzione in gesso. Va notato che in questo caso non esistono risorse locali di gesso : inoltre, il tipo delle costruzioni locali si adatta facilmente all'impiego di questo materiale.

**PROCEDIMENTO "LURGI"
DI ESSICAZIONE DEI
COPPERAS (4)**

Questo procedimento consente di disidratare i "Copperas" trasformandoli in solfato di ferro monoidrato che può essere arrostito in un forno a letto fluidizzato (unità esistente a Spinetta - Italia, ed in fase di allestimento a Celje - Jugoslavia).

**Essicazione dei Copperas
in letto fluidizzato**

Procedimento impiegato dalla "Bayer" per consentire l'arrostitimento del solfato di ferro in forni rotativi.

**PROCEDIMENTO "LURGI" DI
ARROSTIMENTO IN LETTO
FLUIDIZZATO (5)**

Il procedimento "Lurgi" di arrostitimento consente il trattamento del solfato di ferro monoidrato ("Copperas" dopo disidratazione) o degli acidi concentrati (70%) contenenti sali in soluzione. Partendo dall'alimentazione solida o liquida si ottiene da una parte SO₂ che può essere direttamente impiegato in un'unità di sintesi di H₂SO₄, e si ottengono d'altra parte gli ossidi dei metalli corrispondenti ai sali in soluzione. Non sono ancora stati effettuati esperimenti nel caso di un'alimentazione liquida.

**ARROSTIMENTO IN UN
FORNO ROTATIVO (6)**

Questa tecnica, di vecchia data, rende possibile il trattamento dei "Copperas" dopo disidratazione oppure dei sali precipitati al momento della concentrazione dei succhi acidi. La necessità di impiegare zolfo o pirite al fine di ottenere la combustione provoca infatti la produzione di H₂SO₄ in eccesso rispetto al fabbi-

sogno di un'unità di TiO_2 : questo procedimento è stato utilizzato in maniera marginale dalla Bayer, dalla Titangesellschaft, dal Pigment Chemie in Germania, nonché dalla British Titan Products a Grimsby (Gran Bretagna).

PROCEDIMENTO
"NEW JERSEY ZINC"
(7)

Questo procedimento consente il trattamento dei succhi acidi, al termine del quale si ottiene un acido solforico puro e solfato di ferro monoidrato mescolato agli altri elementi presenti nella soluzione. Attualmente, la sola realizzazione basata su questo procedimento è un'esperienza pilota negli U.S.A.

PROCEDIMENTO "LURGI"
DI CONCENTRAZIONE DI
ACIDO (8)

Questo procedimento "tratta" i succhi acidi portandoli ad una concentrazione del 70% : l'acido non viene evaporato e l'acido al 70% contiene ancora tutti i sali in soluzione. Non ci sono realizzazioni pratiche sulla base di questo principio.

PROCEDIMENTO BAYER DI
CONCENTRAZIONE DI
ACIDO (9)

La Bayer ricorre ad un procedimento di concentrazione mediante fiamma immersa, procedimento che si è dimostrato di scarso effetto.

PROCEDIMENTO
BAYER-BERTRAMS DI
CONCENTRAZIONE
D'ACIDO (10)

Per questo procedimento di concentrazione dei succhi acidi si utilizza un evaporatore a pellicola: non si sa ancora molto circa le sue possibilità di impiego nell'industria del TiO_2 .

Produzione di
perfosfato

Il perfosfato è un concime il cui impiego in Europa è notevolmente diminuito. Si ottiene attaccando del fosfato tricalcico naturale a opera dell'acido solforico : attualmente una sola società nazionale in Polonia ricorre a questo procedimento, che richiede come prima condizione una concentrazione dei succhi acidi sino al 65%.

Produzione di solfato
di ammonio

Questo procedimento consente la produzione di solfato di ammonio a partire dai succhi acidi. La società Iskihara Sangyo Kaisha detiene un procedimento che permette un trattamento ottimale dei succhi acidi con questo metodo. Oggigiorno in Europa non si impiega più il solfato d'ammonio, cosicché il procedimento in questione presenta attualmente scarso interesse, perlomeno per i Paesi europei.

PROCEDIMENTO I.F.P. (11)

Mediante questo procedimento è possibile trattare i solfati in soluzione. Esso consente di trattare esclusivamente i succhi acidi, oppure i succhi acidi nei quali siano stati preventivamente disciolti i "Copperas". I prodotti ottenuti sono zolfo, idrossidi e solfuri dei metalli in soluzione.

Si aggiungono ai procedimenti summenzionati quelli delle società BUTNER e SAINT GOBAIN "Tecniche nuove" nel campo della concentrazione di acido.

N.B.: Nei Paesi Bassi esiste un sistema di tassazione sugli effluenti : attualmente l'importo costituisce circa il 3,5 % del prezzo di costo del TiO_2 . Ogni anno questa tassa verrà raddoppiata.

§ 3° - Insieme dei trattamenti e prodotti di rifiuto finali

A. OBIETTIVI

Nel secondo paragrafo è stato compilato un elenco dei procedimenti che si possono impiegare per il trattamento dei prodotti di rifiuto derivati dal procedimento.

In questo terzo paragrafo si tenterà di stabilire degli insiemi completi di trattamento, associando i vari procedimenti proposti. Ovviamente, dal momento che vi sono numerose possibilità, sono state presi in considerazione soltanto i più caratteristici.

Secondo il grado di trattamento che si vuole ottenere, si possono inoltre adottare globalmente gli insiemi proposti oppure se ne possono sostituire o addirittura eliminare taluni elementi.

Per ciascuno di questi insiemi saranno precisati gli investimenti ed i costi di funzionamento : gli investimenti si basano soltanto su dati di "engineering" attualmente disponibili ed i costi di funzionamento sono stati calcolati sulla base di valori stabiliti ad una data fissa (fine 1973) e sono in fase di aggiornamento in funzione della congiuntura economica. Saranno anche indicate le caratteristiche ed i volumi degli effluenti finali.

Queste soluzioni saranno prospettate per i differenti tipi di materie prime.

B. DATI DI BASE

Nella tabella qui di seguito e nella pagina seguente sono indicate, per i 4 tipi di materie prime, le masse di effluenti da trattare corrispondenti ad una produzione di 100 t/g. di T¹O₂

	Ilmenite norvegese	Ilmenite australiana	Slag canadese	Minerale arricchito
1) <u>INSOLUBILI</u>				
<u>Massa totale</u>	16 t/g	3,8 t/g	21 t/g	11 t/g
Volume se $d = 2^x$	32 m ³ /g	7,6 m ³ /g	42 m ³ /g	22 m ³ /g
massa a "secco" ^{xx}	8 t/g	1,9 t/g	10,5 t/g	5,5 t/g
2) <u>COPPERAS</u>				
	t/g	t/g	t/g	t/g
<u>Massa totale</u>	385	202		
FeSO ₄ · 1.1/2 H ₂ O	189	111	non esiste	non esiste
Mg SO ₄	20,4	1,1		
Esp. in H ₂ SO ₄	122	62		
Esp. in Fe ₂ O ₃	169	99		

x d : densità dell'insieme degli insolubili
(d = 2 è un'ipotesi)

xx rappresenta la massa degli insolubili se si esclude l'acqua.

	Ilmenite norvegese	Ilmenite Australiana	Slag canadese	Minerale arricchito
3) <u>SUCCO ACIDO</u> (ipotesi 20%)	t/g	t/g	t/g	t/g
<u>Massa totale</u>	741	625	720	697
H ₂ O	512	429	506	533
H ₂ SO ₄ (libero)	148	125	144	140
FeSO ₄	58	58	30	10
Solfati vari	14	5	32	9
H ₂ SO ₄ (libero + comb.)	196	165	184	152
Esp. in Fe ₂ O ₃	61	61	31	11
Esp. in zolfo	64	54	60	50
4) <u>ACIDO DILUITO</u> (ipotesi 10%)	t/g	t/g	t/g	t/g
<u>Massa totale</u>	800	672	778	750
H ₂ SO ₄ libero	80	67	78	73
H ₂ O	675	565	662	660
FeSO ₄	31	31	16	5
Solfati vari	8	3	18	5
H ₂ SO ₄ (libero + comb.)	106	89	99	82
Esp. in Fe ₂ O ₃	33	33	17	5
Esp. in zolfo	35	29	32	27

C. VALUTAZIONE DEI COSTI

a) Investimenti

Per ogni insieme di trattamento, l'investimento globale si determina sulla base degli investimenti relativi a ciascun elemento. Questi investimenti si riferiscono al periodo compreso tra la fine del 1973 e l'inizio del 1974 e devono pertanto essere adattati tenendo conto dell'attuale situazione economica.

Si è tenuto conto anche del prezzo di recupero dello zolfo e dell'acido solforico, secondo i casi, ad esclusione di ogni altro prodotto ed in particolare di FeO.

b) Consumo di energia

Per ogni trattamento, sono stati stabiliti i consumi di energia per i vari tipi di materie prime.

Per quanto riguarda il prezzo del combustibile, si è considerato un prezzo medio di 50 U.C./tonnellata. Va tuttavia osservato che i procedimenti per il trattamento dei gas contenenti SO₂ non vengono ostacolati dall'impiego di combustibili ad alto contenuto di zolfo, quali i "residui sotto vuoto". Questi due procedimenti sono quello di arrostimento (LURGI) e quello I.F.P.

Il valore dei "residui sotto vuoto", sempre inferiore a quello dell'olio combustibile, dipenderà dalla situazione specifica di ciascun gruppo petrolifero, dall'ubicazione della raffineria e della distanza tra quest'ultima e lo stabilimento consumatore.

Secondo i casi, il consumatore potrà pagare per il "residuo sotto vuoto" un prezzo oscillante tra l'80 % ed (eccezionalmente) il 60% del prezzo del combustibile pesante ordinario. Nel caso attuale si è presa in considerazione l'eventualità dell'impiego di "residui di distillazione" a 40 U.C./tonnellata.

N.B.: Per quanto riguarda l'arrostimento, si ricordi che lo zolfo può essere impiegato come combustibile, consentendo così in taluni casi una riduzione del consumo di olio combustibile. Questa eventualità dipende in grande misura dalle situazioni locali; si terrà presente che i consumi di combustibile indicati per l'arrostimento sono valori superiori.

c) sottoprodotti

In pratica saranno considerate soltanto tre categorie di sottoprodotti :

- lo zolfo
- l'acido solforico
- l'ossido di ferro (una parte) o l'idrossido di ferro (una parte).

Sarà considerato un credito di zolfo qualora i solfati e/o l'acido solforico siano scomposti in forma di SO₂ o di zolfo elementare.

Sarà considerato un credito di acido solforico ogniqualvolta sia possibile l'immediato riciclaggio dell'acido stesso senza ricorrere ad investimenti supplementari.

Le economie si basano sui seguenti valori :

Zolfo	: 52 U.C./t
Acido solforico	: 29 U.C./t

N.P. : poichè il prezzo dello zolfo è estremamente variabile, è stato indicato anche un costo di trattamento corrispondente ad un prezzo dello zolfo di 30 U.C./t e quindi ad un prezzo dell'acido solforico di 22 U.C./t.

Per quanto riguarda il ferro in forma di ossido o idrossido, sarà considerato come sottoprodotto eventualmente valorizzabile soltanto il ferro proveniente dai "copperas", ma ad esso sarà attribuito un valore nullo.

D. RIEPILOGO

Insieme dei trattamenti applicabili
all'industria del biossido di titanio

Elementi	rif.	investimenti (U.C./t anno)	Prodotti di rifiuto al termine del trattamento
-- (disidratazione) - Lurgi - Arrostimento - Lurgi - Concentrazione - Lurgi - Neutralizzazione	I	Ilm. 263 Slag 195	-- (Ossido di ferro) ^o -- ossidi di ferro + vari -- CaSO ₄ , Fe(OH) 2 -- acqua
-- (disidratazione) - Lurgi - arrostimento - Lurgi - Concentrazione N.J.Z. - Neutralizzazione	II	Ilm. 273 Slag 195	-- (ossido di ferro) ^o -- ossidi di ferro + vari -- CaSO ₄ , Fe(OH) 2 -- acqua
-- (disidratazione) - Lurgi - (arrostimento) - Lurgi - Procedimento IFP - Neutralizzazione	III	Ilm. 338 Slag 245 245	-- (ossido di ferro) ^o -- Fe(OH)2 + solfuri vari -- CaSO ₄ , Fe(OH) 2 -- acqua
Procedimento I F P	IV	Ilm. 339 Slag 254	-- (Idrossido di ferro) ^o -- Fe(OH)2 + solfuri vari -- Acqua
-- (disidratazione) - Lurgi - arrostimento - Lurgi - Procedimento I F P	V	Ilm. 351 Slag 259	-- (ossido di ferro) ^o -- Fe(OH)2 + solfuri vari -- acqua
-- (disidratazione) - Lurgi - arrostimento - Lurgi - Concentrazione N.J.Z.	VI	Ilm. 312 Slag 233	-- (ossido di ferro) ^o -- ossido di ferro + vari -- acqua

Nota 1 : gli elementi tra parentesi scompaiono nel caso di un impiego di Slag

Nota 2 : i prodotti di rifiuto segnati da asterisco (°) possono essere valorizzati nei

Prezzo di costo dei principali trattamenti applicabili nell'industria del biossido di titanio (Procedimento allo zolfo)

Trattamento	M.P.	Ipotesi		
		Combustibile: 50 UC/t zolfo: 52 UC/t H2SO4: 29 UC/t	Combustibile 50UC/t + res. Dist. 40UC/t zolfo 52UC/t H2SO4 29UC/t	Combustibile 50UC/t + res. Dist. 45UC/t zolfo 30UC/t H2SO4 22UC/t
		UC/t. di TiO2	UC/t di TiO2	UC/T di TiO2
I	Ilm.	97,3	90,8	113,6
	Slag	77	72,8	86
II	Ilm.	77,4	74,7	95,2
	Slag	53,8	53,4	64,7
III	Ilm.	134	124,2	145,7
	Slag	105,6	97,6	110,8
IV	Ilm.	126	100	130
	Slag	94,3	82,9	112,2
V	Ilm.	122	108	138,4
	Slag	89,3	77,9	112,2
VI	Ilm.	95,4	92,1	108
	Slag	52,1	50,9	66,4

N.B. : Si tratta di una valutazione effettuata a fine 1973 -- inizio 1974.
E' attualmente in corso una valutazione più aggiornata.

Caratteri particolari dei principali trattamenti applicabili nell'industria del biossido di titanio (procedimento allo zolfo)

- TRATTAMENTO I - basso prezzo di costo
- procedimento di concentrazione non ancora sperimentato su scala industriale
- prodotti di rifiuto della neutralizzazione di difficile stoccaggio
- TRATTAMENTO II - Valgono le medesime osservazioni del trattamento I
- TRATTAMENTO III - Concorrenza di numerosi procedimenti di buona affidabilità
- elevato prezzo di costo
- prodotti di rifiuto della neutralizzazione di difficile stoccaggio
- TRATTAMENTO IV - Un unico procedimento utilizzato (I F P)
- prezzo di costo relativamente elevato
- prodotti di rifiuto finali a priori di più complesso stoccaggio che per gli ossidi
- TRATTAMENTO V - Insieme di procedimenti di buona affidabilità
- prezzo di costo piuttosto elevato
- prodotti di rifiuto finali a priori di più complesso stoccaggio che per gli ossidi
- TRATTAMENTO VI - "sezione concentrazione" non sperimentata su scala industriale
- prezzo di costo sensibile alla concentrazione dell'acido debole
- prodotti di rifiuto finali di stoccaggio abbastanza agevole e/o possibilità di valorizzazione.

§ III. PROCEDIMENTO AL CLORO

Prodotti di rifiuto derivati dal procedimento

1°- Generalità

a) Introduzione

Come è stato già osservato, i calcoli riportati in questo paragrafo intendono unicamente fornire ordini di grandezza sulla quantità dei prodotti di rifiuto da prendere in considerazione.

Indubbiamente, data la scarsa diffusione in Europa del procedimento al cloro e la generale riservatezza che lo circonda, si possono formulare, per questo processo di lavorazione, soltanto ipotesi molto approssimative.

Tuttavia, anche se tali ipotesi possono rivelarsi inesatte, l'impostazione quantitativa degli effluenti globali non è per questo meno valida.

b) Ipotesi

Dobbiamo considerare che :

- il rendimento globale del procedimento è del 98% in rapporto al TiO_2 introdotto, escludendo lo stadio di finitura (trattamento di superficie). Questo tipo di trattamento è stato già esaminato per il procedimento allo zolfo. Gli effluenti che ne derivano risultano essere delle soluzioni di sali diluiti e una lieve quantità di TiO_2 in sospensione.
- L'ossido di zirconio presente nel minerale è inattaccato.
- Tutti gli altri metalli e metalloidi risultano clorati.
- L'1% del minerale grezzo si perde nelle "purghe" dello strato fluidizzato e per assorbimento nel gas derivato dal procedimento.
- Lo 0,5% del biossido di titanio va perso in forma di $TiCl_4$
- Il 2% del cloro necessario per la clorazione del biossido di titanio si perde a seguito della sua combinazione con l'idrogeno proveniente dal carbon coke necessario alla riduzione e dal minerale.

- Per la sezione "ossidazione" del $TiCl_4$

- . lo 0,5% del TiO_2 introdotto si perde sotto forma solida
- . gli effluenti provenienti da una eventuale liquefazione del cloro rientrano nella normalità e pertanto non sono stati presi in considerazione in questa relazione tecnica.

c) Distribuzione dei vari prodotti di rifiuto

Abbiamo già osservato, in occasione della descrizione del procedimento al cloro, che le quattro principali fonti di prodotti di rifiuto sono :

- . prod. di rifiuto 1 - "purga" dello strato fluidizzato
- . prod. di rifiuto 2 - "residuo" della distillazione del $TiCl_4$
- . prod. di rifiuto 3 - "sfiato" della distillazione del $TiCl_4$
- . prod. di rifiuto 4 - prodotti di rifiuto dello stadio dell'ossidazione.

Esaminando le temperature di fusione e di evaporazione dei cloruri dei vari metalli, si può prevedere con una certa approssimazione la distribuzione di questi cloruri nei prodotti di rifiuto. Sono state inoltre formulate delle ipotesi per la distribuzione delle perdite nei minerali, in $TiCl_4$ ed in cloro.

. Prodotto di rifiuto 1

Tutti i seguenti composti : ZrO_2 , $MnCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$
La metà delle perdite in minerale

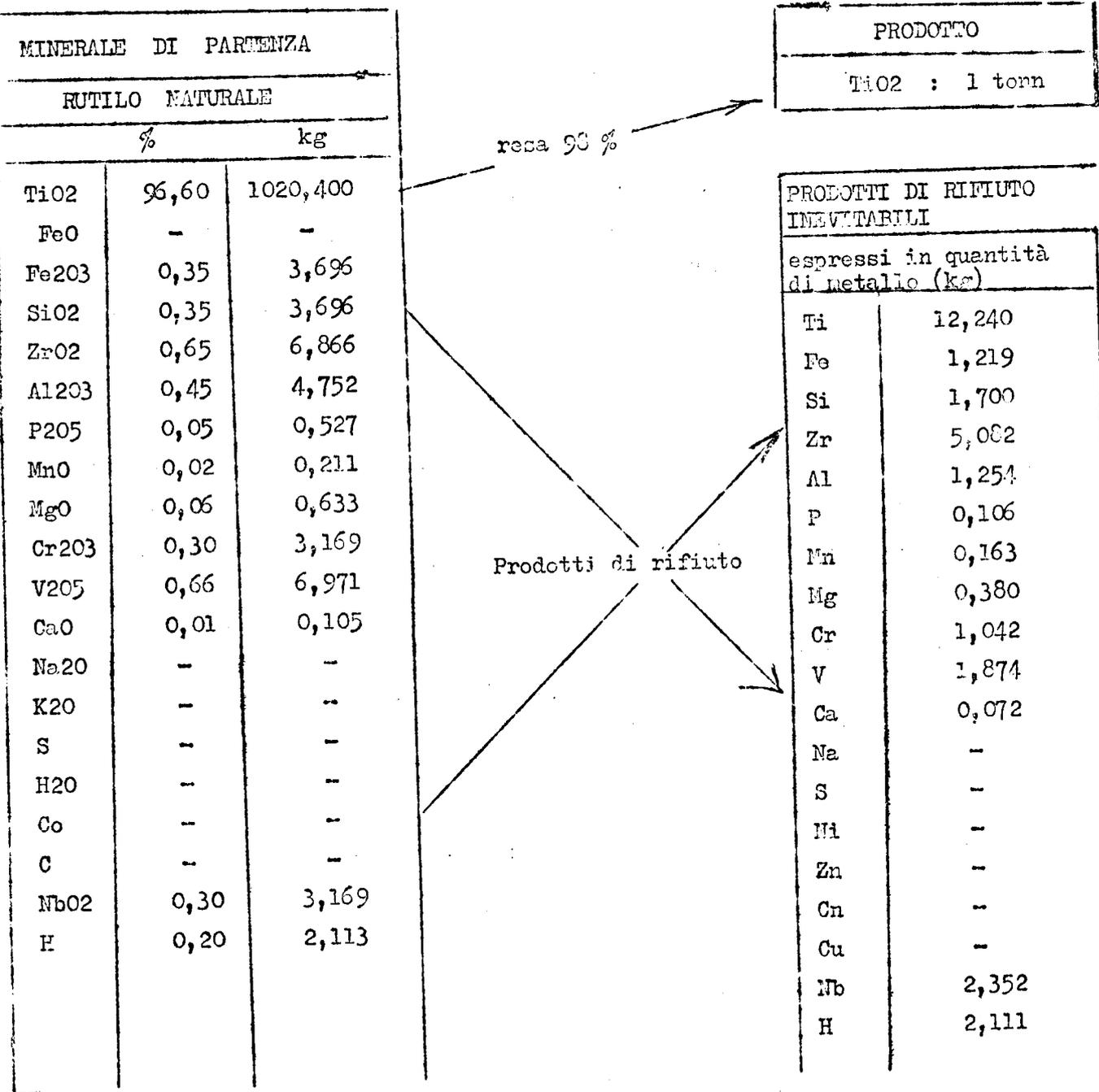
. Prodotto di rifiuto 2

Tutti i seguenti composti : $FeCl_3$, $AlCl_3$, $CrCl_2$, $NbCl_5$
Il vanadio è presente in forma di $VOCl_2$
La metà delle perdite in minerale

. Prodotto di rifiuto 3

Tutti i seguenti composti : $SiCl_4$, PCl_3 ($POCl_3$)
Tutte le perdite in HCL e $TiCl_4$

2° - A. PRODOTTI DI RIFIUTO CORRISPONDENTI AL MINERALE
RUTILO NATURALE



Totale 1056 kg

Composizione tipica

Distribuzione degli effluenti :

- prodotto di rifiuto 1 : 14 kg/t di TiO2 (ZRO₂ + cloruri vari + minerale)
- prodotto di rifiuto 2 : 30 kg/t di TiO2 (+ cloruri vari)
- prodotto di rifiuto 3 : 59 kg/t di TiO2 (+ cloruri vari)

2°- D. PRODOTTI DI RIFIUTO CORRISPONDENTI AL MINERALE RUTILO SINTETICO
(tipo Benlinite)

MINERALE DI PARTENZA		
RUTILO SINTETICO		
	%	kg
TiO2	95	1020,40
FeO	1,8	18,96
Fe2O3	2,0	21,60
Vari	1,2	13,09

resa 98 %

PRODOTTO
TiO2 : 1 tonn.

PRODOTTI DI RIFIUTO INEVITABILI	
espressi in quantità di metallo (kg)	
Ti	12,240
Fe	22,665
Vari	(13,09)

Prodotti di rifiuto

Massa di minerale corrispondente : 1.074 kg.

Distribuzione degli effluenti

Prodotto di rifiuto 1 : 14 kg/t di TiO2

Prodotto di rifiuto 2 : 90 kg/t di TiO2

Prodotto di rifiuto 3 : 59 kg/t di TiO2

2°- C. PRODOTTI DI RIFIUTO CORRISPONDENTI AL MINERALE ILMENITE AUSTRALIANA

MINERALE DI PARTENZA		
ILMENITE AUSTRALIANA		
	%	kg
TiO2	55,4	1020,40
FeO	23,8	438,361
Fe2O3	16,9	311,350
SiO2	0,15	2,763
ZrO2	—	—
Al2O3	0,94	17,337
P2O5	0,08	1,489
MnO	0,72	13,274
MgO	0,27	4,966
Cr2O3	0,14	2,753
V2O5	0,17	3,150
CaO	0,02	0,361
Na2O	—	—
K2O	—	—
S	0,01	0,180
Ni	—	—
Zn	—	—
Cu	—	—
Cd	—	—
Pb, Be	—	—
Sb, Hg	—	—

resa 98 %

PRODOTTO
TiO2 : 1 tonn,

PRODOTTI DI RIFIUTO INEVITABILI	
espressi in quantità di metallo (kg)	
Ti	12,240
Fe	449,513
Si	1,264
Zr	—
Al	4,569
P	0,297
Mn	10,257
Mg	2,979
Cr	0,848
V	0,830
Ca	0,252
S	0,180
Ni	—
Zn	—
Cu	—
Cd	—
Pb, Be	—

prodotti di rifiuto

Massa di minerale corrispondente : 1.842 kg.

N.B. Il totale della colonna non corrisponde a 2.040 kg, per il fatto che la massa di ogni elemento ha valori medi in relazione a differenti composizioni d'ilmenite.

Distribuzione degli effluenti :

Prodotto di rifiuto 1 : 44 kg/t di TiO2 (ZrO + cloruri vari + minerale)

Prodotto di rifiuto 2 : 1.339 kg/t di TiO2 di cloruri vari di cui 1.304 kg di FeCl3

Prodotto di rifiuto 3 : 76 kg/t di TiO2 (cloruri vari).

3° - Trattamenti

A. Effluenti presi in considerazione

Come abbiamo già visto, il procedimento al cloro è poco diffuso in Europa: si constata in ogni caso scarse capacità di produzione.

Inoltre, queste unità di produzione utilizzano attualmente il rutilo naturale, cioè un minerale molto ricco di TiO_2 (circa 96%), e che pertanto produce quantità di effluenti di gran lunga minori.

Questi due elementi fanno sì che in Europa non esiste un vero problema degli effluenti derivati dal procedimento al cloro.

Due considerazioni ci portano tuttavia ad esaminare i principali trattamenti attuabili in questo caso: anche se il procedimento al cloro è attualmente poco impiegato in Europa, esso rappresenta tuttavia, a determinate condizioni, una valida alternativa al procedimento allo zolfo. Inoltre le possibilità di sviluppo del rutilo sintetico o la possibilità di utilizzare un minerale più povero potrebbero modificare le attuali posizioni.

Va tenuto presente che negli Stati Uniti, dove il procedimento al cloro è molto diffuso e dove la DuPont utilizzerebbe in un suo stabilimento un minerale relativamente povero, si pone il problema degli effluenti derivati da questo tipo di lavorazione.

La DuPont, che è la società più impegnata in questa direzione non è ancora riuscita, nonostante notevoli sforzi di ricerca e forti motivazioni economiche, a mettere a punto la rigenerazione del cloro mediante ossidazione dei cloruri ottenuti come sottoprodotto.

Questa società dopo aver preso in considerazione un deposito dei rifiuti nel sottosuolo, sembra abbia optato per uno scarico in mare.

Non saranno considerati in questo capitolo :

- gli effluenti dell'unità di "rigenerazione" del cloro da riciclare, poiché essi sono normali e non sono specifici di questa industria ;
- gli effluenti derivati dalle operazioni di finitura (trattamento di superficie) : questi non sono caratteristici di questo procedimento.

Sarà invece considerato il trattamento dei cloruri che si formano contemporaneamente al tetracloruro di titanio e che vengono separati nel prosieguo del procedimento.

Sono state elencate tre fonti di prodotti di rifiuto relative a questo tipo di effluenti ed a questo procedimento. Tali effluenti sono stati indicati come "prodotto di rifiuto 1, 2, 3".

B. Principali procedimenti

Non ripeteremo le considerazioni sullo scarico degli effluenti nel sottosuolo o in mare : questi casi sono stati già esaminati a proposito del procedimento "allo zolfo". (pag.21).

Bisogna tener presente tuttavia che questi sono i soli due sistemi che abbiamo avuto un'applicazione pratica negli Stati Uniti, dove d'altronde lo scarico sotterraneo è stato oggetto di vivaci critiche.

I due unici procedimenti in grado di costituire un valido trattamento per questo tipo di effluenti sono quelli che consentono la decomposizione dei cloruri metallici in ossidi : in tal caso il cloro si combina per formare HCl.

Questi due procedimenti sono infatti abbastanza simili tra loro per quel che riguarda il principio, mentre la principale differenza consiste nel tipo di alimentazione :

- cloruri in soluzione in un caso,
- cloruri solidi nell'altro.

Le società titolari di questi procedimenti sono rispettivamente la WOODALL DUCKHAM e la LURGI.

E' inoltre opportuno ricordare che la società "CHLORINE TECHNOLOGY Ltd" che opera nel campo della valorizzazione dell'ilmenite, applica un procedimento di ossidazione dei cloruri che non è però ritenuto ancora del tutto soddisfacente. Tuttavia è fuori di dubbio che altre Società, oltre a quelle sopra citate, sarebbero in grado di sviluppare procedimenti i cui principi di base risulterebbero simili.

Inoltre bisogna tener presente che nei due casi summenzionati si tratta di adattamenti di procedimenti già in funzione e sperimentati, ma la cui applicazione in questo settore particolare non è ancora stata comprovata.

P A R T E 2

ASPETTI ECOLOGICI

GENERALITÀ

Esame dei risultati già acquisiti

In seguito all'esame della documentazione scientifica internazionale relativa agli effetti dello scarico in mare dei residui della produzione del biossido di titanio, si è portati a considerare questi prodotti di rifiuto come potenziali o reali elementi nocivi per l'ambiente acquatico marino.

Il grado di nocività dei residui può variare secondo la loro composizione, il modo con cui vengono scaricati e le caratteristiche del luogo destinato a riceverli. Le conseguenze negative per l'ambiente derivano principalmente dall'acidità, dalla presenza di solfato ferroso e probabilmente di altri metalli (metalli pesanti) ugualmente presenti.

A seconda dei casi, queste conseguenze negative per l'ambiente possono assumere i seguenti aspetti :

- 1) riduzione dell'ossigenazione e del pH delle acque e maggiore concentrazione di ferro e di altri metalli pesanti. Questi effetti assumono maggiore o minore intensità nel tempo e nella portata a seconda delle caratteristiche fisico-chimiche dei prodotti di rifiuto, in modo particolare a seconda della loro concentrazione;
- 2) a) temporanea rarefazione della biomassa zooplanctonica e sorgere di effetti collaterali che provocano un'alterazione della struttura morfologica dei suoi composti;
b) repulsione ed allontanamento di alcune specie ittiche;
c) riduzione della biomassa, della produzione e della specifica varietà delle biocenosi bentoniche e/o nectobentoniche nella zona di scarico. Nei casi più gravi si può giungere alla scomparsa di ogni forma di vita animale.

- 3) alterazione del colore, del grado di trasparenza e di torbidezza dell'acqua, e temporanea riduzione della fotosintesi, del fitoplancton e della produzione primaria, in particolare nel caso di scarico in superficie. Nel caso di scarichi negli estuari e in punti non profondi, formazione di uno strato di ossidi ferrosi e di ossidi di altri metalli sul fondo del mare.
- 4) non sono stati invece riscontrati rischi di tossicità per l'uomo a seguito del consumo di specie provenienti dai luoghi nei quali erano stati effettuati gli scarichi.

I fenomeni sopra riportati si producono in modo più o meno rilevante a seconda dei differenti metodi di scarico. Tuttavia nella letteratura scientifica pubblicata o segnalata dai vari esperti degli Stati membri non si riscontra un solo caso dove non siano stati rilevati almeno uno o più fenomeni di questo tipo.

Tutto ciò porta alla conclusione che lo scarico in mare dei residui derivati dalla produzione di TiO_2 deve essere controllato, e, al limite, sospeso per un certo tempo, in modo da evitare danni all'ambiente marino, per il presente e per il futuro.

Al fine di illustrare l'incidenza degli scarichi degli effluenti dell'industria del TiO_2 , sono riportati qui di seguito i risultati del "Libro bianco" edito dalla Francia in occasione dell'immersione nel Mar Mediterraneo dei prodotti di rifiuto della Montedison.

./.

CAPITOLO V - STIMA DELLE MODIFICHE FISICO-CHIMICHE
DOVUTE AGLI SCARICHI

L'analisi seguente si riferisce principalmente alle modifiche fisico-chimiche (pH, indice di saturazione, variazione della concentrazione naturale, ecc.) che possono essere causate da scarichi simili a quelli effettuati dalla Società Montedison.

1) Occorre prendere in considerazione tre elementi principali
Come abbiamo già ricordato, caratteristiche dei prodotti di rifiuto sono :

- una forte acidità, dovuta alla presenza di notevoli quantità di acido solforico libero negli effluenti : occorre quindi valutare le reazioni dell'ambiente marino di fronte all'immissione di 330 tonnellate di acido solforico puro al giorno;
- un elevato tenore di ferro ferroso Fe^{++} : la forma più comune di ferro nel mare è la forma ferrica Fe^{+++} : bisogna quindi prendere in considerazione i meccanismi di questa ossidazione nell'ambiente marino;
- un tenore non trascurabile di metalli pesanti, come il titanio, il cromo, il vanadio, il cadmio, ecc.

2) L'azione dell'acido solforico

L'acqua del mare è un ambiente dal potere tampone molto forte nei confronti degli acidi e delle basi. Questo potere tampone è in stretta relazione con l'equilibrio del sistema gas carbonico, bicarbonati-carbonati. Occorrono 3 milli-equivalenti di acido forte al litro per poter trasformare i carbonati e bicarbonati in gas carbonico ed ottenere un pH dell'ordine di 6.

Con questo dato, si può calcolare che occorrono $12 m^3$ di acqua marina per "tamponare" un litro di acido solforico puro (pH riportato ad un valore superiore o uguale a 6).

Si considera (lavori americani) che 15 m^3 di acqua marina neutralizzano completamente un litro di acido solforico puro.

Sulla base dei precedenti valori (330 tonnellate di H_2SO_4 scaricate ogni giorno) si ottiene un volume di neutralizzazione di

$$\frac{15 \times 330.000}{1,8} = 2.800.000 \text{ m}^3$$

Per stabilire un ordine di grandezza, si puo' considerare la superficie nella quale viene effettuata la neutralizzazione di uno scarico giornaliero pari ad una trentina di ettari, se si assume che questi scarichi si diffondono lentamente in senso verticale, qualunque sia la profondit  alla quale sono effettuati e che essi interessano soltanto uno strato di acqua di circa 10 metri di altezza (cf. le conclusioni del rapporto C.N.E.N.O. sui rapporti orizzontali e verticali della zona).

3) L'ossidazione del ferro ferroso in ferro ferrico

Se   vero che l'acqua del mare possiede una capacit  tampone nei confronti degli equilibri acidi-base,   anche vero che essa non ha tale potere per le coppie ossidanti-riduttori. Pertanto occorre tener presente che elevate richieste di ossigeno possono essere soddisfatte soltanto utilizzando l'ossigeno disciolto nell'acqua del mare.

Ammettendo che occorra una molecola di ossigeno per ossidare 4 ioni Fe^{2+} in 4 ioni Fe^{3+} si perviene al seguente calcolo :
per ossidare 140 tonnellate di ferro ferroso scaricate ogni giorno occorrono:

$$\frac{140}{56} \times \frac{32}{54} = 20 \text{ tonnellate di ossigeno.}$$

A questo proposito si puo' notare che questo dato   pari alla domanda di ossigeno degli effluenti di una citt  di circa :

$$\frac{20 \cdot 10^6}{60} = 350.000 \text{ abitanti (1)}$$

(1) Questa osservazione   importante e consente di paragonare questi scarichi a quelli delle citt  del litorale della Costa Azzurra e del Golfo di Genova

I dati disponibili sulla zona indicano una quantità di ossigeno disciolto di 8 mg/litro, pari a 8 g/m³. Quindi la quantità di acqua necessaria per un'ossidazione completa dello scarico risulta essere : (ammettendo che l'ossidazione avvenga in superficie)

$$\frac{20 \cdot 10^6}{8} = 2.500.000 \text{ m}^3$$

(E' da notare l'evidente analogia tra questo valore e quello relativo al volume necessario per "tamponare" l'effluente, tenendo presente il carattere approssimativo dei due precedenti calcoli che hanno soltanto lo scopo di dare degli ordini di grandezza).

- Sarebbe tuttavia illusorio immaginare in realtà un volume di $3 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ attaccato dall'acido solforico : infatti solo misurazioni effettuate in loco potrebbero consentire una più precisa determinazione del volume interessato, volume probabilmente minore a causa delle turbolenze che compaiono sulla superficie delle vene degli scarichi e che provocano la distribuzione nel tempo del fenomeno della diluizione.
- Allo stesso modo, l'ossidazione del ferro ferroso in ferro ferrico risulta essere verosimilmente un fenomeno di lunga durata : i risultati delle esperienze effettuate nel luogo degli scarichi, nel Mare del Nord e nella Baia di New-York, fanno riscontrare una lenta ossidazione, che non ha mai abbassato di oltre il 30% l'indice di saturazione in ossigeno della zona.

E' dunque logico supporre che gli scarichi provochino la formazione di una massa di acqua con una lieve carenza di ossigeno, ma di volume molto superiore a quella presa in considerazione.

./.

4) Ruolo e comportamento degli elementi pesanti, come il cromo, il vanadio, il cadmio ed il titanio

E' parso necessario ricordare in questo paragrafo qualche dato d'insieme sulla presenza e sul possibile ruolo di questi elementi, che recentemente sono stati oggetto di prese di posizione tra loro contrastanti.

1° Occorre anzitutto ricordare che questi elementi, nel loro insieme, sono di natura presenti nell'acqua del mare, come testimoniano le cifre tratte dagli studi di Riley e Skirow (1965) e di Ivanoff (1972), cifre riportate nella seguente tavola comparativa.

Elementi	Massa presente in un Kg. di rocce(media) in mg.	Concentrazione nell'acqua del mare in mg/l	Massa presente in 1 Kg di sedimento pelagico in mg.	Tempo di permanenza nel mare in anni (1)
Si	275.000	3	199.000	8 10 ³
Al	88.000	0,01	65.000	100
Fe	52.000	0,01	41.000	140
Mg	22.000	1.300	17.000	4, 5 10 ⁷
Ti	6.300	0,001	3.500	160
Mn	930	0,002	3.200	1.400
V	120	0,002	330	10 4
Cr	65	0,00005	80	350
Cd	0,5	0,0001	?	5 10 ⁵
Pb	15	0,00003	160	2 10 ³

(1) Il "tempo di permanenza" di un elemento nel mare è pari al tempo medio in cui tale elemento è presente nell'acqua marina, prima di scomparire a seguito di sedimentazione o assorbimento biologico. Un tempo di permanenza breve per un elemento presunto tossico - fattore positivo da un punto di vista globale - non è quindi un criterio rassicurante per il consumatore dei prodotti del mare, nella misura in cui questa rapida eliminazione è ottenuta in parte a seguito dei fenomeni di concentrazione nelle catene biologiche.

Si vede quindi che la composizione chimica delle rocce è abbastanza simile a quella dei sedimenti : la composizione relativa delle acque del mare è invece del tutto differente da quella della crosta terrestre. Cio' presuppone l'esistenza nel mare di processi capaci di limitare la concentrazione di alcuni elementi che pure vengono forniti in continuazione dai fiumi, dalle acque di scorrimento e dagli apporti eolici.

L'intensità dell'azione di questi meccanismi sui vari elementi è rappresentata in modo efficace dai "tempi di permanenza", che possono variare da un centinaio di anni per l'alluminio, il ferro, il titanio, a diverse decine di milioni di anni per alcuni alcalini e alcalino-ferrosi.

I procedimenti di regolazione tendono in definitiva ad eliminare alcuni elementi dell'acqua del mare incorporandoli ai sedimenti. Essi sono di ordine fisico-chimico (formazione di complessi, co-precipitazione, assorbimento e scambio di ioni sulle particelle o al livello del sedimento) e biologico. (Numerosi organismi marini effettuano una concentrazione selettiva di alcuni elementi. Durante la mineralizzazione della materia organica, una parte sedimenta costituisce una perdita per le acque del mare).

2° Per quel che concerne in modo più particolare il titanio, si rileva che questo elemento è uno dei principali componenti della crosta terrestre: all'incirca lo 0,5% in peso. Questo minerale è presente in quantità quasi uguale nei sedimenti: si riscontra in concentrazione molto debole nell'acqua del mare; il suo tempo di permanenza è stato calcolato a 160 anni. Per queste caratteristiche assomiglia molto ai tre elementi presenti in maggior quantità nella crosta terrestre : silicio, alluminio e ferro. Il titanio è ritenuto fisiologicamente inerte.

Tra gli elementi in tracce, il cromo esavalente (1) e soprattutto il cadmio sono ben noti per la loro tossicità. Anche il vanadio sarebbe tossico ma i testi su questo argomento sono ancora relativamente poco numerosi.

(1) Il cromo è nocivo nella sua forma esavalente, ma in ambiente marino viene rapidamente riportato alla forma trivalente meno nociva. Il cromo contenuto nei residui della fabbricazione del biossido di titanio si trova già sotto forma di ossido trivalente.

3° Per meglio mettere in evidenza la reale importanza degli elementi in tracce scaricati insieme ai residui dalla società Montedison, ci è parso utile elaborare la seguente tabella, utilizzando i dati che precedono :

Elementi	Massa presente in 3000 T di rocce in Kg	Massa presente nelle 3000 T di prodotti di rifiuto derivati dalla produzione di 150 T di TiO ₂ /g. (Kg)
Fe	156.000	145.000
Ti	18.900	7.800
Mn	2.790	1.750
V	360	710
Pb	45	30
Cd	1,5	30
Cr	195	100

Questa tabella mette in risalto l'analogia tra le quantità di metalli pesanti presenti negli scarichi ed in una massa analoga di rocce; i dati sono tuttavia relativi, poiché si osserva che gli effluenti contengono vanadio e cadmio in quantità maggiore di quella riscontrabile nelle rocce.

Da questi dati non è possibile trarre conclusioni in merito alla tossicità diretta o indotta dei metalli pesanti contenuti nei prodotti di rifiuto: infatti una parte di questi metalli si trova sciolta nell'effluente liquido, cosa che invece non avviene per i metalli contenuti nelle rocce.

Durante la diluizione degli effluenti, gran parte dei metalli precipita in forma minerale e sedimenta sul fondo marino: i fenomeni di tossicità indiretta sono connessi alle due frazioni (disciolta e precipitata) dei sali metallici degli scarichi.

Pertanto, il raffronto di cui sopra ha un valore esclusivamente globale, ed è quantitativamente valido per le caratteristiche geochimiche del bacino ligure. E' altresì opportuno ricordare che in detto bacino confluiscono naturalmente quantità non trascurabili di metalli pesanti trascinati dai fiumi in seguito alla lisciviazione e all'erosione dei terreni.

./.

CAPITOLO VI - STUDIO DEGLI EFFETTI BIOLOGICI DEGLI SCARICHI

I vari aspetti del problema

Lo studio della potenziale azione causata da uno scarico in mare di effluenti industriali si rivela molto complesso. Infatti una tale azione presenta due diversi aspetti :

- un'azione a breve termine, per intossicazione diretta o "acuta" che puo' giungere sino alla morte degli essere viventi che si trovano in prossimità immediata della zona degli scarichi. Nel caso specifico degli scarichi della Montecatini-Edison, questa azione sarà causata principalmente dal loro elevato tenore di acido solforico e di ferro;
- un'azione di tossicità indiretta a lungo termine, causata dall'accumularsi di taluni elementi nelle varie fasi delle catene alimentari. Questo fenomeno non provoca necessariamente gravi scompensi per gli essere marini : tuttavia si possono porre dei problemi per quel che riguarda la consumazione, da parte dell'uomo, di pesci o di molluschi che abbiano accumulato forti quantità di elementi non desiderabili nella zona geografica degli scarichi.

Nel caso degli scarichi della Montedison, la loro tossicità indiretta potrà derivare dal loro tenore di metalli pesanti : titanio, vanadio, cadmio, cromo.

Nello studiare l'influenza biologica degli scarichi, è dunque necessario distinguere questi due settori di ricerca. Si puo' procedere in due direzioni :

- per mezzo di rilevamenti biologici "in loco"
- per mezzo di esperimenti in laboratorio.

Gli studi sulla tossicità diretta o indiretta effettuati in laboratorio si basano tutti sulle osservazioni del comportamento di vegetali o di animali marini immersi, per un periodo sufficientemente lungo, in concentrazioni variabili dell'effluente sottoposto alla prova.

E' necessario sottolineare sin d'ora questo carattere "temporale", nella misura in cui un certo numero di specie sottoposte all'esperimento manifesteranno, nell'ambiente naturale, una tendenza ad allontanarsi dalla zona più attiva degli scarichi. In tal modo queste non saranno esposte, se non per breve tempo, alle diluzioni degli effluenti più deboli.

Sono state svolte numerose ricerche sul grado di tossicità degli scarichi effettuati dalla Società Montedison o di altri ad essi simili.

I risultati attualmente conosciuti saranno riportati, alla luce di ciò che precede, e in base ai seguenti criteri :

- analisi delle azioni a breve termine
- analisi delle possibili azioni a lungo termine.

§ 1. - AZIONI A BREVE TERMINE

1) Dati sul comportamento della flora e della fauna marine in prossimità degli scarichi.

a) Comportamento degli animali macroscopici

Occorre insistere su questo punto, che si è rivelato fonte di malintesi nel corso degli ultimi mesi : non si è mai potuto riscontrare, nella zona degli scarichi, un anomalo tasso di mortalità di animali macroscopici come pesci, molluschi o mammiferi marini.

Inoltre nessuno dei vari rapporti elaborati dalle cinque missioni compiute sul posto da tecnici francesi cita la presenza, sulla superficie dell'acqua, di cadaveri di animali.

Per quel che riguarda gli arenamenti di capodogli e cetacei avvenuti più o meno recentemente nel Mediterraneo, il rapporto dell'Istituto Scientifico e Tecnico delle Pesche Marittime è giunto a queste conclusioni :

"Riguardo gli arenamenti di cetacei in Corsica, abbiamo avuto la possibilità di analizzare la carne ed il grasso di un capodoglio arenatosi vicino a Bonifacio. Si è riscontrato un forte tenore di mercurio (circa 4 mg/Kg di peso bagnato), ma il fatto che la percentuale di altri metalli pesanti non avesse nulla di anormale, lascia supporre che la morte di questo animale non sia da addebitare agli scarichi della Montedison, che appunto non contengono mercurio. La forte quantità di mercurio presente può spiegarsi con gli scarichi effettuati dall'industria del cloro nel golfo di Genova e con quelli dei residui provenienti dalle miniere di mercurio ed ugualmente effettuati in mare".

D'altronde lo studio dei diversi rapporti stranieri elaborati sui luoghi degli scarichi, nel mare del Nord o nella baia di New York, portano ad identiche conclusioni : nelle zone interessate non è stata riscontrata alcuna mortalità di pesci pelagici e nemmeno bentonici (benché questi scarichi siano effettuati in fondali da 20 a 30 m.).

E' ragionevole supporre che gli animali macroscopici, trovandosi in vicinanza immediata di acque dove gli effluenti hanno la più forte concentrazione, si allontanino da esse, evitando in tal modo l'azione tossica immediata degli scarichi. D'altronde è poco probabile che degli animali macroscopici siano conglobati direttamente dagli scarichi e che vengano colpiti

./.

dalla loro tossicità acuta. Soltanto delle esperienze complementari potrebbero consentire di stabilire, sulla base di elementi sufficientemente numerosi per poter essere utilizzati statisticamente, se la quantità di pesci presenti nella zona degli scarichi in mare abbia o meno subito una sensibile variazione.

b) Comportamento del plancton nella zona degli scarichi

Si comprende facilmente che un simile studio sia di difficile attuazione "in loco" per ragioni puramente tecniche : viene quindi elaborato in modo molto più dettagliato alla presentazione dei risultati ottenuti in laboratorio. Occorre tuttavia notare che il plancton è sprovvisto di mezzi che gli consentono di allontanarsi dalla zona dello scarico : l'esperienza in laboratorio fornisce una rappresentazione accettabile del suo comportamento nell'ambiente naturale.

Sarà tuttavia utile citare le conclusioni di uno studio americano svolto su scarichi analoghi nella Baia di New York.

Il "National Research Council of National Academy of Sciences, Fish and Wildlife service" afferma che....." gli organismi zooplanctonici sono stati immobilizzati dall'esposizione nell'effluente. Ma in gran parte hanno ripreso la loro attività e sono ritornati normali dopo 2 o 3 minuti, anche restando nell'acqua contaminata.

Degli esemplari immersi in campioni prelevati dalla scia dell'imbarcazione meno di un minuto dopo non hanno reagito. Non appena quest'acqua è stata diluita a metà con acqua di mare non contaminata, essi hanno reagito e hanno ripreso a muoversi".

Occorre osservare che questi esperimenti, effettuati "in loco", sono privi di dati sperimentali precisi (concentrazione, specie osservate.....): tuttavia, essi consentono di escludere una mortalità elevata ed immediata dello zooplancton nella scia dell'imbarcazione operante lo scarico degli effluenti in mare.

Comunque sia, questo studio porta alla conclusione che "il volume di acqua acida riscontrabile in ogni scarico è di così lieve entità, se paragonato al volume di acqua disponibile, che le eventuali conseguenze per lo zooplancton e per il fitoplancton sono del tutto trascurabili".

2) Dati sperimentali sul comportamento della flora e della fauna marine a diverse concentrazioni dell'effluente

a) Rapporto dell'Istituto Scientifico e Tecnico delle Pesche Marittime

- 1 alga fitoplanctonica	: Phaedactylum Tricornutum
- 1 crostaceo zooplanctonico	: Artemia Salina
- 3 molluschi lamellibranchi	: Ostrea Edulis (ostrica) Cardium Edule (telline) Mytilus Edulis (mitilo)
- 1 mollusco gasteropodo	: Littorina Littorea (littorina)
- 2 crostacei	: Crangon Serratus (gamberetto grigio) Palaeomon Serratus (gamberetto rosa)
- 2 pesci	: Pomatoschistus minutus Cieche (post-larva dell'Anguilla Anguilla)

Gli esperimenti sono stati effettuati su gruppi di dieci animali in cristallizzatori di vetro con 4 litri di capacità, in ognuno dei quali erano stati immersi 2 litri di soluzione. Per tutta la durata delle prove, la necessaria aerazione era stata ottenuta mediante gorgogliamento.

Gli animali morti venivano tolti, e dopo 48 e 96 ore sono state annotate le percentuali complessive di mortalità.

Risultati

Le curve di crescita del *Phaedactylum tricorutum* ai diversi gradi di diluzione dell'effluente sono riportate nella fig. 1.

Si può constatare che la crescita della cultura ad una diluzione di 1/10000 rientra praticamente nella norma.

La diluzione 1/5000 determina una crescita quasi uguale al 65% della crescita della cultura campione.

La diluzione 1/3000 è pressoché uguale alla concentrazione che riduce della metà la crescita della cultura o DL 50.

Infine le diluzioni 1/2000 e 1/1000 sembrano non consentire lo sviluppo del *Phaedactylum tricorutum*. Ma il mancato sviluppo, con questi due tipi di diluzioni, sembra sia da addebitare al valore di pH delle culture.

Le percentuali di mortalità complessive dopo 48 e 96 ore sono riportate nella fig. 2.

Si può constatare che le *Artemie* dimostrano la maggiore sensibilità poiché il 45,50 e 100% dei campioni muore rispettivamente alle diluzioni di 1/3000, 1/2000 e 1/1000 dopo 96 ore.

Anche i gambaretti grigi ed i due pesci sottoposti alle prove si rivelano ugualmente sensibili, dal momento che una diluzione a 1/1000 causa la morte della totalità dei campioni dopo 96 ore.

Infine, per quel che concerne il *Palaemon serratus*, l'*Ostrea edulis*, il *Cardium edulis*, il *Mytilus edulis* e la *Littorina Littorea*, non è stata riscontrata alcuna mortalità nelle cinque diluzioni sperimentate.

Si può dunque concludere per una tossicità acuta dell'effluente per delle

30

fig. 1 Crescita del Phaedactylum tricornutum in rapporto al tempo

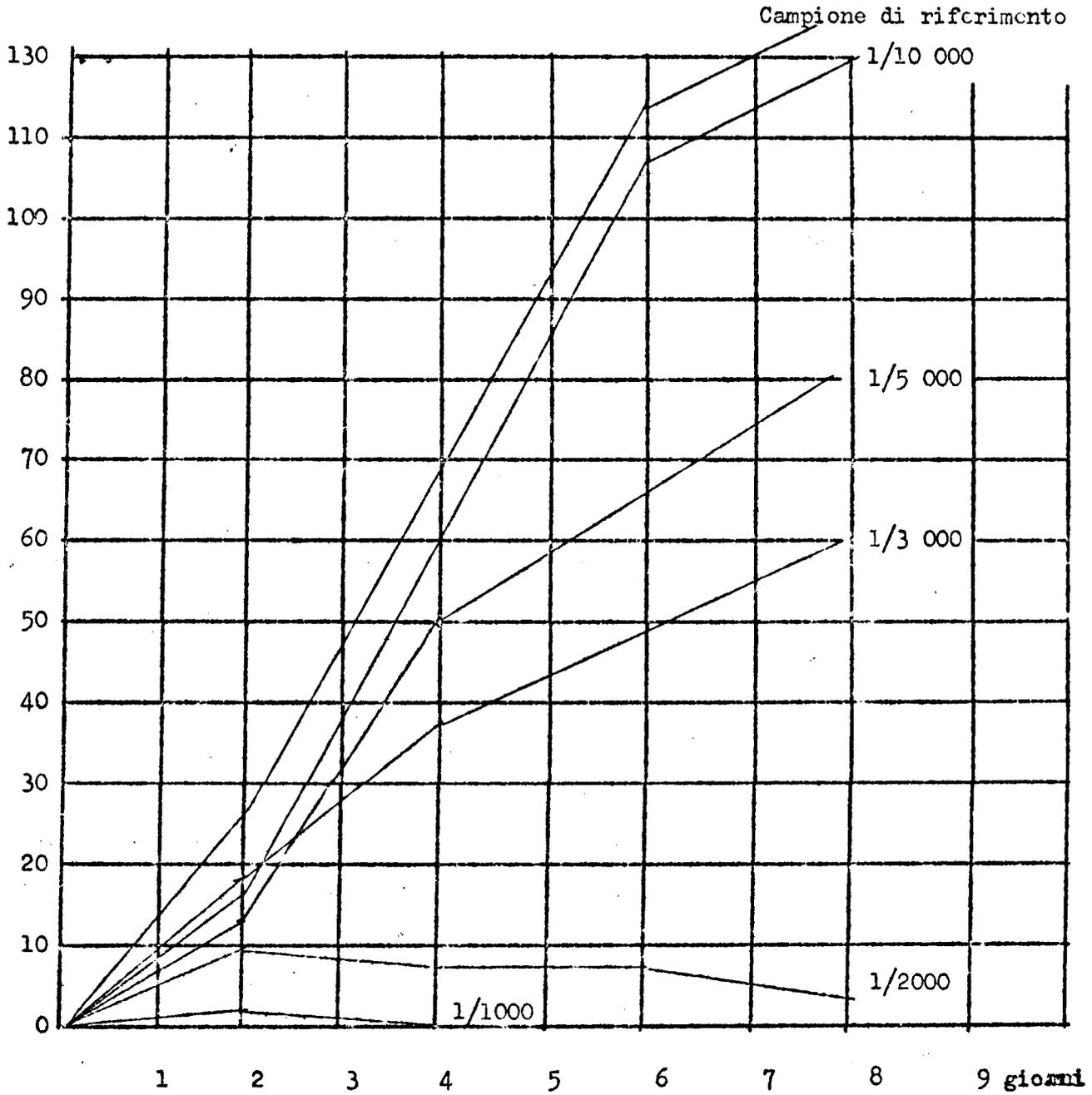


Figura 2 : percentuale di mortalità in rapporto alla diluizione dell'effluente

		1/10 000	1/5 000	1/3 000	1/2 000	1/1000
Artemia salina	48 h	0	0	4	4	100
	96 h	0	16	45	50	100
Palaemon serratus	48 h	0	0	0	0	0
	96 h	0	0	0	0	0
Crangon crangon	48 h	0	0	0	0	66
	96 h	0	0	0	0	100
Ostrea edulis	48 h	0	0	0	0	0
	96 h	0	0	0	0	0
Cardium edule	48 h	0	0	0	0	0
	96 h	0	0	0	0	0
Mytilus edulis	48 h	0	0	0	0	0
	96 h	0	0	0	0	0
Littorina littorea	48 h	0	0	0	0	0
	96 h	0	0	0	0	0
Potamoschistus minutus	48 h	0	0	0	0	100
	96 h	0	0	0	0	100
Cieche Anguilla Anguilla	48 h	0	0	0	0	100
	96 h	0	0	0	0	100

./.

concentrazioni comprese fra 1/5000 e 1/8000 (quest'ultima concentrazione non provoca la morte degli organismi, ma ritardi di crescita per alcuni di essi).

b) Risultati forniti dal "Centre d'études et de recherches de Biologie et d'Océanographie Médicales" (C.E.R.B.O.M.)

I lavori effettuati dal CERBOM hanno consentito di rilevare soglie di tossicità dello stesso ordine di grandezza di quelle osservate dall'ISTPM: gradi di tossicità varianti per concentrazioni da 1/1000 a 1/10000 (cfr. i risultati qui appresso). E' da segnalare che la diluzione di 1/35000 risulta tossica per il pesce più sensibile, ma cio' dopo una sua permanenza di 10 giorni in acqua inquinata; queste condizioni (artificiali) non hanno riscontro in natura.

Risultati

1. Catena di tipo pelagico

- Fitoplancton : Asterionella japonica 1/1000
- Zooplancton : Artemia salina 1/1000
- Pesci : Carassius Auratus 1/2000

2. Catena di tipo bentonico

- Batteri marini : compresi tra 1/1000 e 1/10.000
- Anellidi : Nercis diversicolor circa 1/2000
- Pesci : Labrus Bergylta 1/16000

3. Catena di tipo neritico di crostacei

- Per i batteri di mare, le soglie erano state determinate durante precedenti esperimenti.
- Molluschi : Mytilus edulis circa 1/8000
- Crostacei : Leander serratus 1/2000

4. Catena di tipo neritico di molluschi

- Fitoplancton : Diogenes sp da 1/2000 a 1/3000
- Molluschi : Mytilus edulis 1/8000

c) Gli esperimenti stranieri

La "Woods Hole Oceanographic Institution, Massachusetts" ha svolto interessanti studi nella Baia di New York.

Una parte di questi fornisce i seguenti risultati per studi di tossicità "in vitro" eseguiti su copepodi e fitoplancton raccolti in prossimità della zona degli scarichi. Detti risultati si possono riassumere in questi termini :

"L'esperimento di sviluppo di fitoplancton non ha messo in risalto effetti particolari sull'accrescimento del fitoplancton stesso per una concentrazione di 1/10.000.

Dopo 12 giorni, la cultura immersa nello scarico diluito e quella di paragone mostravano un accrescimento non dissimile del numero delle cellule, senza alcun apparente mutamento delle specie.

Gli studi eseguiti con la clorofilla a e con particelle di carbone hanno confermato i precedenti risultati.

Non sembra vi siano conseguenze per la sopravvivenza delle uova o per lo sviluppo del copepodo "pseudodiaptomus coronatus" in soluzioni a concentrazione di acido di scarico di 10^{-5} e di 10^{-6} di volume. Con questi gradi di concentrazione il periodo di sviluppo dallo stadio uovo a quello adulto, in uno scarico filtrato o no, risultava di 13 o 14 giorni, mentre l'esperienza paragone, eseguita nell'acqua di mare (acqua del ponte di Woods Hole) indicava 13 giorni. Nel corso dello stesso esperimento, ma in una concentrazione acida di 10^{-4} , le uova non si sono dischiuse ed è stata riscontrata una elevata mortalità di nauplii: il periodo di sviluppo uovo-adulto si è rilevato, in ogni caso, di maggior durata di quello riscontrato nell'esperienza-paragone. Poiché l'esame faceva risultare la presenza di ferro negli esoscheletri e nelle appendici dei nauplii e degli adulti, è stato utilizzato dell'acido di scarico filtrato per un'altra serie di analisi, durante le quali sono state comparate le percentuali di mortalità ed il tempo di sviluppo di ognuna delle concentrazioni al 10^{-4} dell'acido di scarico e nella concentrazione di paragone. In due di queste soluzioni nessun copepode ha raggiunto lo stadio adulto. Nelle altre due il periodo di sviluppo è aumentato da 3 a 7 giorni in rapporto ai tempi rilevati per raggiungere uno stadio di evoluzione identico a quello dei soggetti campione del porto di Woods Hole".

d) Le soglie di tossicità acuta

E' certamente cosa delicata trarre conclusioni definitive partendo da risultati di studi condotti in condizioni a volte eterogenee e su differenti organismi: alcune cifre riportate presentano inoltre degli scarti non trascurabili.

Si può tuttavia riassumere l'insieme dei risultati nel modo seguente:

- ad una diluizione di 1/10.000 gli effluenti non presentano né tossicità né impedimenti alla crescita nei confronti degli elementi del fitoplankton (tutti i risultati sono concordi su questo punto);
- per quel che riguarda lo zooplankton, la soglia di tossicità s'attesta su diluizioni da 1/2000 a 1/5000. Tuttavia alcuni stadi di sviluppo sono sensibili fino a diluizioni dell'1/100.000 (esperimenti americani);
- per i molluschi i risultati sono divergenti e nel caso meno favorevole indicano tossicità per una diluizione di 1/8000;
- per i crostacei, le diluizioni tossiche sono dell'ordine di 1/2000;
- infine l'accrescimento dei batteri marini risulta normale per una diluizione di 1/10.000.

Si può quindi concludere che gli effetti di tossicità diretta dello effluente compaiono soltanto al di sotto di una diluizione di 1/100.000.

3) Stima delle conseguenze dirette degli scarichi sulla fauna e sulla flora marina (l'influenza degli scarichi fangosi è esclusa dai calcoli.

Risulta che una certa parte della "biomassa" (insieme della materia vivente) è attaccata dalla tossicità diretta degli scarichi, se questi non sono diluiti a sufficienza: lo stesso può avvenire per una parte delle scorte alimentari della zona interessata.

E' rischioso formulare una stima precisa della perdita annua di materia vivente a seguito degli scarichi: come abbiamo visto, le soglie di tossicità variano secondo le analisi effettuate ed inoltre occorre formulare delle ipotesi sulla diffusione dello scarico, la produttività primaria della zona, ecc.

Si può tuttavia procedere alle seguenti valutazioni:

a) Produttività fitoplanctonica nella zona degli scarichi in mare (produttività primaria)

I soli dati che si possiedono sulla zona sono stati pubblicati da Kondratieva (1970). Nel marzo 1968 la produzione primaria era di circa 5 mg di carbonio per m³ al giorno, in superficie. Questo valore, con quelli degli altri posti di osservazione nel Mar Ligure, è uno dei più elevati fra quelli che l'autore ha rilevato con le varie misurazioni che egli ha eseguito attraverso tutto il Mediterraneo. Tuttavia, in valore assoluto, i risultati di Kondratieva non appaiono di grande credibilità.

Ci sembra più ragionevole considerare i dati di Minas (1968) riguardanti la "Bouée Laboratoire" (42°, 47' N 7° 29' E). La produzione primaria annuale vi è stata valutata a 76 g di carbonio per m³. (Produzione integrata su tutta la profondità).

b) Stima della perdita di produttività primaria dovuta agli effetti diretti degli scarichi

Sulla base di uno scarico di 3.000 tonnellate di effluenti al giorno (circa 2500 m³ con densità 1,2), risulta che il volume necessario per diluire 10.000 volte questi effluenti è di 25.000.000 di m³ (In questa stima non è stato possibile tener conto della funzione di schermo dello scarico fangoso).

Dal momento che le velocità di diffusione orizzontale sono di gran lunga maggiori di quelle verticali, si può pensare che lo spessore della massa attaccata sia inferiore a 70 m (massima profondità della zona eufotica (1)). Se si tiene presente che nella zona 0-70 m. la produttività primaria è indipendente dalla profondità, si può osservare che per un'estensione in profondità di 70 m interessata allo scarico, la superficie attaccata da un'insufficiente diluizione dell'effluente risulta essere di 360.000 m² corrispondenti a 36 ha.

E' necessario ora formulare un'ipotesi sul tempo impiegato dai prodotti di rifiuto per diluirsi sino alla soglia di 1/10.000 : se si tiene presente che occorre una giornata affinché l'ambiente ritorni alle normali condizioni (e che pertanto gli scarichi del giorno successivo si effettuano in acque che si possono considerare incontaminate), si può dedurre che si avranno sempre, per tutta la durata dell'anno, 36 ha persi per la produzione della zona.

Tenuto conto della cifra di produttività primaria riportata al § 3 b), questo si traduce in una perdita di :

$$360.000 \times 0,076 = 27.360 \text{ Kg di carbonio all'anno.}$$

Se si considera d'altro canto (dati elaborati da Riley e Skirro) che ad 1 grammo di carbonio organico corrispondono 10 grammi di biomassa, si ottiene una perdita di produttività primaria (fitoplancton) di 273.600 Kg/anno.

Ammettendo infine che 1000 g di fitoplancton con entono l'accrescimento di 10 g. di pesci consumatori di plancton o di 1 grammo di quelli carnivori, si constata una perdita annuale di risorse di pesca dell'ordine di alcune centinaia di chilogrammi all'anno.

(1) Zona in cui si produce la fotosintesi. Una "lente d'acqua" di produttività elevata viene a situarsi non lontano dalla zona. Essa avrebbe come massimo uno spessore di 150-200 m.

Il ragionamento si basa su un certo numero di parametri di difficile valutazione, e riveste evidentemente un carattere arbitrario. Anche considerando una percentuale di errore dell'ordine di 10, risulta che la perdita di risorse nutritive, dovuta dall'azione diretta dei prodotti di rifiuto, è di lievissima entità.

Occorre tuttavia ricordare che non si è potuto tener conto del ruolo dello scarico: questo risulterebbe certamente trascurabile, tenuto conto della presenza di un'area a forte produttività in prossimità della zona degli scarichi.

Su questo punto, più che su altri, la quantità di ipotesi possibili consiglia la più elementare prudenza. Ciononostante bisogna notare i minimi valori espressi dalle cifre ottenute : Questi valori coincidono con i risultati dei rilevamenti effettuati sul luogo degli scarichi nella Baia di New York, che fanno supporre una perdita trascurabile di risorse alieutiche.

Tuttavia occorre mitigare queste conclusioni osservando "in loco" l'influenza degli scarichi in acqua sulla pesca locale, ed affrontando, nelle pagine seguenti, il problema dell'influenza a lungo termine degli scarichi provocata indirettamente dai fenomeni di accumulo.

§ II. AZIONI A LUNGO TERMINE

E' già stata rilevata l'importanza sul piano fisico-chimico della immissione dei metalli pesanti contenuti negli effluenti.

Ora si tratta di esaminare quali siano le possibili conseguenze, sul piano biologico, dell'accumulo di questi elementi nelle catene alimentari. Queste conseguenze possono essere esaminate secondo i seguenti due metodi :

- il primo consiste nel riprodurre in vitro i fenomeni di intossicazione cronica;
- il secondo, che agisce più in prospettiva, consiste nel rilevare in loco i tenori degli elementi non desiderabili contenuti negli animali pescati o raccolti nell'area geografica degli scarichi in mare, per poter in tal modo trarre conclusioni sui periodi che la loro ingestione presenta. Questo sistema deve tener conto della grande varietà dei risultati ottenuti e deve basarsi su un numero di analisi tale da poter mettere in risalto la reale influenza degli scarichi.

Sarebbe utile, in primo luogo, di ricordare qualche dato sui fenomeni di concentrazione degli elementi presenti negli scarichi.

1) Processi "naturali" di accumulo

a) I vari tenori rilevati nell'ambiente naturale

Come è stato già messo in risalto, il titanio, il cromo, il vanadio ed il cadmio sono presenti in natura nell'acqua del mare, in percentuali molto deboli.

I tenori naturali di questi elementi vengono concentrati per mezzo di alcuni organismi.

In tal modo sono stati rilevati, in alcuni bivalvi della Nuova Zelanda, i seguenti tenori (Brooks e Rumsby, 1965), citati da Horne).

Tenori medi in p.p.m. ($\mu\text{g}/\text{grammo}$) del peso asciutto

	Conchiglia St Jacques	Ostrica	Mitilo
Ferro	2.915	680	1.960
Cromo	10	3	16
Vanadio	9	3	5
Cadmio	250	35	10

Ugualmente si riscontra, nella carne di alcuni organismi (dati dall'ISTPM citati nel rapporto G.I.P.M., 1973).

Tenori in p.p.m. ($\mu\text{g}/\text{grammo}$) di materia asciutta :

cromo : pesci : 0,02 a 1
 cadmio : pesci : 0,15 a 3
 alghe : 0,0006.

E' più raro reperire dei dati sul tenore in titanio, vanadio e alluminio degli esseri marini.

Alcune indicazioni, di provenienza del C.E.R.B.O.M., riportano che:

"La letteratura specializzata riconosce che, in pesci non inquinati, non sia possibile misurare il titanio ed il vanadio presenti; per l'alluminio i tassi medi sono di circa 10^{-6} g/g asciutti di pesce".

b) Tossicità di questi vari elementi per l'uomo

Le dosi ammissibili negli alimenti sono :

1 mg/kg nel pesce
 5 mg/kg nei molluschi

} per il cadmio (peso fresco)

0,1 mg/kg in alcuni alimenti per il cromo.

(Dati dell'ISTPM riportati nel rapporto GIPM)

Per quanto riguarda il titanio ed il vanadio, non risulta che esistano norme nazionali od internazionali sulla tossicità. D'altronde non sono reperibili risultati di lavori sulla tossicità di questi due elementi, che fino ad ora non sono stati oggetto di molte pubblicazioni.

Il Professor BRISON scrive, in una lettera indirizzata alla CIESM e comunicata dal Presidente del Comitato "Lotta contro l'inquinamento marino" di questa organizzazione internazionale :

"I sali di titanio sono per loro natura inoffensivi poiché sono insolubili fatte alcune eccezioni (bromuri, cloruri, fluoruri, ioduri...)

I sali solubili sono molto instabili : si decompongono rapidamente nell'ambiente esterno. Allo stato puro alcuni di essi sono ritenuti irritanti, ma ciò non ha nulla a che vedere con questa ricerca. I trattati di tossicità più recenti precisano che non è stato riscontrato alcun caso di intossicazione da titanio o da suoi sali. L'ossido di titanio, come tutti sanno, è largamente impiegato in terapeutica. E' somministrato in dosi molto forti, parecchie decine di grammi al giorno. Il titanio Coirre contiene 9 grammi di anidride titanica ogni 10 grammi: ne vengono ingeriti da 2 a 3 dosi al giorno, cioè 30 grammi. Il bismutitanio contiene 7,4 grammi di anidride di titanio e 2,5 grammi di sottonitrato di bismuto per 10 grammi: se ne prendono ugualmente una o due dosi al giorno, cioè circa una ventina di grammi. Io stesso utilizzo in gran quantità questi prodotti e ne prescrivo sovente l'uso.

L'ossido di titanio è un componente di numerose pomate, di cui la più nota è quella denominata "Metatitanio".

./.

Il solfato citato nella lettera del Sig. PAOLETTI (1) è allo stesso tempo insolubile ed instabile; le analisi presentate dai rapporti italiani mettono in risalto un elevato tenore di H_2SO_4 e di solfato di ferro, ma è evidente che l'acido solforico viene immediatamente diluito e neutralizzato una volta immerso nel mare".

Tuttavia, in un documento trasmesso dal CERBOM, è riportato che :

"Esperimenti russi hanno dimostrato che l'ingestione di titanio ($TiCl_3$) nell'organismo dei conigli (2mg/kg) dopo un certo periodo (129 giorni) produceva turbe nel metabolismo. Altre turbe si verificano in seguito all'ingestione di 0,05 mg/kg di $TiCl_3$. Nel medesimo documento, si richiama l'attenzione sulle turbe nel metabolismo dovute all'ingestione di un eccesso di vanadio".

2) Studi svolti in laboratori sull'accumulo e sulla tossicità indotta

a) Rapporto dell'ISTPM

Alla data di pubblicazione del primo rapporto dell'ISTPM (febbraio), era stata portata a termine un'unica esperienza, di breve durata, sui fenomeni di concentrazione; gli animali sopravvissuti dopo 4 giorni negli effluenti a diverse concentrazioni e gli animali campione non presentavano variazioni sensibili nel loro tenore di ferro e di cadmio.

E' in corso un esperimento di durata molto lunga (da 3 a 4 mesi): partendo da culture di diatomee in effluenti diluiti a 1/5000 sarà effettuata una cultura in Artemia Salina, la quale servirà da nutrimento

(1) esperto della commissione scientifica italiana.

per gamberetti e pesci. I risultati di questo studio saranno conosciuti in giugno.

b) Risultati provenienti dal CERBOM

A. FENOMENI DI CONCENTRAZIONE

Il CERBOM è stato in grado di misurare i fenomeni di concentrazione indotta per mezzo della ricostruzione, in laboratorio, di quattro catene alimentari principali dell'ambiente oceanico: il metodo seguito consiste nell'allevare gli elementi delle quattro catene in vasche che ricevono diluzioni variabili di effluenti. Ogni gradino alimentare, dopo aver eventualmente accumulato le sostanze indesiderabili dello scarico, serve da nutrimento al gradino superiore, anche lui immerso in una soluzione diluita dell'effluente. Alla fine si può rilevare l'effetto dei fenomeni di concentrazione sul consumatore finale (topo).

I risultati comunicati dal CERBOM sono i seguenti :

"1) Catena neritica di crostacei, formata da micro-organismi, molluschi, gamberetti (intossicazione della durata di due settimane per ognuno dei componenti):

- I molluschi (mitili) hanno fatto riscontrare dei tassi di titanio varianti da 2 a 4 μg e di vanadio da 0,5 a 1 $\mu\text{g/g}$, mentre i campioni presentavano dei tassi di titanio inferiori al limite di individuazione e per il vanadio tassi di circa 0,1 $\mu\text{g/g}$. I fattori di concentrazione variavano da 6 a 13 per il titanio e da 80 a 170 per il vanadio, in rapporto ai tenori dell'acqua inquinata soggetta ad esperimento.

- i crostacei (gamberetti) presentavano un tasso da 5 a 7,5 $\mu\text{g/g}$ di titanio e da 2,6 a 2,9 $\mu\text{g/g}$ di vanadio, mentre i campioni davano tassi non individuabili per il titanio, e di 0,5 $\mu\text{g/g}$ per il vanadio. La concentrazione rispetto all'acqua dell'esperimento variava da 16 a 25 per il titanio e da 430 a 490 per il vanadio. (La diluzione dell'effluente era di 1/50.000).

2) Catena bentonica formata da micro-organismi, anellidi, pesci, con una permanenza in vasca nell'effluente diluito a 1/5000 di una settimana per i micro-organismi e gli anellidi e di due mesi per i pesci :

- Gli anellidi hanno fatto riscontrare dei tassi varianti da 25 a 65 $\mu\text{g/g}$ di titanio e da 1,5 a 19,5 $\mu\text{g/g}$ di vanadio, mentre i campioni presentavano rispettivamente 1 $\mu\text{g/g}$ di titanio ed un tasso non individuabile per il vanadio. Si ha un grado di concentrazione variante da 400 a 1000 per il titanio e da 1250 a 2500 per il vanadio, in rapporto ai tenori di questi metalli nelle acque dell'esperimento.

- I pesci bentonici (blenni) hanno presentato dei tassi varianti da 0,3 a 0,6 $\mu\text{g/g}$ di sostanza umida di titanio e da 0,5 a 1,1 $\mu\text{g/g}$ di vanadio, mentre i campioni si mantenevano al di sotto del limite individuabile per il titanio e ad un tasso di 0,3 $\mu\text{g/g}$ di vanadio : i fattori di concentrazione in rapporto all'acqua inquinata variavano da 5 a 10 per il titanio e da 400 a 600 per il vanadio.

3) Catena pelagica formata da fitoplancton, zooplancton (intossicazione di 8 giorni) e pesci (intossicazione di 15 giorni). Diluzione dell'esperimento : 1/10000.

Per i pesci è stato riscontrato un tasso di titanio variante da 6 a 16 $\mu\text{g/g}$ di sostanza umida e di 1,5 $\mu\text{g/g}$ per il vanadio, mentre i campioni non presentavano tassi apprezzabili. Il tasso di concentrazione risultava variare da 20 a 55 per il titanio ed era dell'ordine di 250 per il vanadio, in rapporto alla concentrazione di questi metalli nell'acqua dell'esperimento".

4) Catena neritica di molluschi

Le concentrazioni rilevate non compaiono nei risultati comunicati. I risultati ottenuti dal CERBOM confermano dunque quelli citati al punto II - 1) per quel che concerne la possibilità di accumulo di vanadio e di titanio.

Questa organizzazione non ha invece fornito alcun dato sui possibili fattori di accumulo del cromo e del cadmio.

D. Riguardo le tossicità indotte riscontrate in vitro, occorre rilevare che nessun fenomeno di tal genere è comparso durante gli esperimenti del CERBOM. Mentre gli stessi esperimenti eseguiti su altri effluenti industriali (scarichi dell'industria della carta, delle fabbriche di ceramiche) avevano effettivamente comportato la morte dei consumatori finali (topi), nessuna mortalità è stata riscontrata in questo stadio dal CERBOM, che conclude :

"Nessuna tossicità acuta a livello del consumatore finale è apparsa dopo la successiva consumazione degli ultimi gradini di quattro catene trofodinamiche marine". Lo stesso documento precisa tuttavia : "benché, a medio termine, non si siano avute manifestazioni letali per il consumatore terrestre, la conoscenza degli effetti a lungo termine di alcuni suoi elementi non esclude la possibilità di manifestazioni patologiche tardive".

3) Osservazioni sui tenori in metalli pesanti degli organismi marini raccolti nella zona degli scarichi

Per ora non si hanno numerosi risultati in questo campo. Soltanto il CERBOM ha eseguito due serie di analisi : la prima concerne i pesci forniti dalla direzione dei servizi veterinari della Prefettura di Ajaccio (non si conosce il luogo

./.

della pesca), la seconda riguarda dei pesci inviati dai pescatori di Bastia e pescati come da indicazioni fornite da questi ultimi a Nord Capo Corso. Il CERBOM fa notare, a questo proposito, che questi due prelievi non sono avvenuti sotto la sua responsabilità, fatto che puo' aver causato delle manipolazioni.

I risultati sono i seguenti :

PESCI FORNITI DALLA DIREZIONE DEI SERVIZI VETERINARI DELLA PREFETTURA DI AIACCIO

Campioni		Titanio	Vanadio	Alluminio
Sciarrano	carne	N.A.	N.A.	1,35
	intestino	N.A.	N.A.	6,35
	fegato	N.A.	N.A.	9,36
	testa	N.A.	1,33	6,30
Pagello Fragolino	carne	N.A.	N.A.	1,24
	intestino	N.A.	2,47	9,87
	fegato	N.A.	N.A.	7,46
	testa	N.A.	1,93	9,90
Pesce castagna	carne	N.A.	N.A.	1,39
	intestino	N.A.	1,63	2,45
	fegato	N.A.	N.A.	14,92
	testa	N.A.	2,06	6,18

PESCI FORNITI DAI PESCATORI DI BASTIA E ASSERITAMENTE PESCATI A NORD DI CAPO CORSO

Campioni		Titanio	Vanadio	Alluminio
Razza	carne	N.A.	N.A.	1,79
	intestino	N.A.	N.A.	1,44
	branchie	N.A.	N.A.	4,94
Pesce spada carne		1,50	1,50	110
Polipo tentacoli		8,45	N.A.	84,53

N.A. = non apprezzabile

./.

Si noterà che la quantità di titanio non è individuabile nella maggior parte dei campioni, tranne che nella carne del pesce spada e nel tentacolo del polipo.

Al contrario anche se le parti commestibili degli animali nel loro insieme non contengono vanadio (a parte il pesce spada), si possono rilevare nelle teste e nei visceri tenori relativamente elevati di questo elemento.

Questi primi risultati possono sembrare significativi. Tuttavia è molto difficile trarre conclusioni definitive.

Infatti alcuni punti necessitano di una più approfondita riflessione :

- 1) Nella letteratura vengono raramente citati tenori per organo, ma piuttosto tenori medi per organismo: pertanto i tassi di vanadio e di titanio su cui basarsi ai fini di un raffronto con altri risultati dovrebbero essere corretti effettuando una media fra i dati riscontrati nelle viscere e nelle teste e quelli della carne dei pesci.
- 2) Risulta inoltre difficile comprendere i forti tenori di alluminio riscontrati nei vari organismi: in generale non vi sono molte indicazioni sul grado di concentrazione di questo elemento che d'altronde non è presente in quantità molto elevate negli scarichi.
- 3) Come è stato già messo in rilievo, per ora non si hanno dati d'insieme sulla effettiva tossicità del titanio e del vanadio. Sarebbe pertanto opportuno esaminare, in un primo tempo, i tenori degli organismi marini in cadmio ed in cloro, tenori che sono stati già oggetto di approfondite ricerche che hanno imposto alcune norme. La conoscenza dei tenori in titanio ed in vanadio, che merita interesse per se stessa, non consente di valutare per il momento gli eventuali rischi derivati dal consumo di prodotti marini e cio' per mancanza di paragoni con tenori di animali raccolti in zone del Mediterraneo non inquinate.

N.B. Ulteriori risultati sono stati forniti dal CEHBOM con una lettera del 18 aprile 1973.

....."ma, inoltre, su richiesta della Direzione dei Servizi Veterinari della Prefettura della Corsica, abbiamo effettuato una serie di rilevazioni su pesci pescati al largo della Corsica e inviatici regolarmente durante parecchie settimane. Questi campioni ci hanno permesso di riscontrare valori medi di 0,42 per il titanio, di 0,51 per il vanadio e di 0,40 per il mercurio (microgrammo/grammo - peso umido).

Questo studio è attualmente in corso. Vi terremo al corrente degli ulteriori risultati ottenuti.

Sono da notare i seguenti due punti :

- 1) I tenori di titanio sono più elevati di quelli riscontrati in precedenza; quelli in vanadio presentano dei valori medi del tutto simili ai valori precedenti.
- 2) I tenori di mercurio, anche se importanti, restano al di sotto delle soglie ammissibili. Dal momento che fino ad ora non è stata mai segnalata la presenza di mercurio negli scarichi, attualmente appare difficile mettere in relazione i tenori riscontrati con gli scarichi italiani".

ASPETTI ECOLOGICI - CONCLUSIONE

Dall'analisi dei dati scientifici e bibliografici raccolti nel tentativo di conoscere meglio le modalità e gli effetti degli scarichi della Società Montedison, si possono trarre alcune conclusioni.

I residui industriali immersi presentano una tossicità diretta definibile in ragione della loro acidità e del loro tenore in ferro che determina, nella scia dell'imbarcazione che effettua lo scarico, e cioè in un volume d'acqua limitato, la scomparsa delle specie che non possono fuggire o che non resistono a diluzioni dell'effluente nell'ambiente a 1/10.000 (valore di soglia ottenuto in permanenze prolungate): il plancton è probabilmente la vittima più colpita da questo tipo di tossicità, anche se la stima delle quantità raggiunte giornalmente dagli scarichi fa riscontrare valori deboli nel raggio del Mar Ligure.

Sino ad oggi non è stato possibile dimostrare in modo incontrovertibile la tossicità perdurante degli scarichi, cioè la nocività che può risultare a lungo termine dalla sistematica introduzione nell'ambiente dei metalli pesanti contenuti negli scarichi stessi. Dalle analisi chimiche è risultato che in effetti gli scarichi contengono sostanze tossiche che permangono in deboli proporzioni. Mediante studi effettuati in vitro si è potuto dimostrare la possibilità che queste sostanze si accumulino durante le catene alimentari. Questa constatazione potrebbe inoltre essere confermata dalla presenza di elementi che permangono in alcuni pesci prelevati nella zona degli scarichi, anche se non si può con assoluta certezza attribuire agli scarichi della Montedison la presenza nei pesci di tali sostanze. È opportuno ricordare anche che, a tutt'oggi, non è stato possibile dimostrare, nemmeno in laboratorio, la tossicità cronica delle sostanze contenute negli scarichi industriali della Montedison.

Tuttavia, la mancanza di conclusioni definitive a questo proposito impegna ad un continuo controllo nell'attesa di conoscere i risultati ottenuti dagli istituti che ancora oggi procedono ad esperimenti di lunga durata.

CONCLUSIONI

CONCLUSIONI

La capacità di produzione degli stabilimenti che fabbricano il biossido di titanio per l'Europa dei Nove è di 84.000 tonnellate annue (t/a). Tale capacità, che rappresenta il 39 % della capacità mondiale (2.175.000 t/a), si suddivide come segue :

741.000 t/a (88 %) per il processo solfato
99.000 t/a (12 %) per il processo cloro.

Gli stabilimenti che scaricano i rifiuti nella Manica o nel Mare del Nord rappresentano 727.000 t/a (87 %) e quelli che scaricano nel Mediterraneo 50.000 t/a (6 %) ; due stabilimenti (63.000 t/a, ossia 7 %) trattano i loro rifiuti a terra.

Gli scarichi attuali sono :

1) nel Mare del Nord e nella Manica, negli estuari o in alto mare :

4.100 t/giorno di SO_4H_2 calcolato al 100 %
3.000 t/giorno di $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (copperas)
1.300 t/giorno di FeSO_4 scaricate con il "liquido acido" (SO_4H_2)

2) nel Mediterraneo :

335 t/giorno di SO_4H_2 calcolato al 100 % sotto forma di prodotti neutralizzati (2.600 t/giorno). Le 580 t/giorno di $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sono attualmente immagazzinate a terra.

Tutta una serie di campagne di controllo ecologico dell'inquinamento è stata effettuata negli attuali luoghi di scarico, ad iniziativa delle autorità nazionali e talvolta degli stessi produttori.

L'analisi dei risultati di tali controlli ha permesso di accertare che i rifiuti dell'industria del TiO_2 sono potenzialmente o realmente nocivi. Gli effetti negativi sull'ambiente marino sono soprattutto dovuti all'acidità, alla presenza di solfato ferroso e probabilmente di altri metalli (metalli pesanti).

Tali effetti negativi possono assumere forme diverse secondo il modo e il luogo di scarico :

- 1) riduzione dell'ossigenazione e del pH delle acque e aumento del loro tenore di Fe e di metalli pesanti.
- 2) -rarefazione temporanea della biomassa dello zooplancton e induzione di effetti che provocano un'alterazione della struttura morfologica dei suoi composti ;
-repulsione e allontanamento di talune specie di pesci ;
-riduzione della biomassa, della produzione e della diversità specifica delle biocenosi bentoniche e/o nectobentoniche nella zona di scarico. Nei casi più gravi si può arrivare alla scomparsa totale della vita animale.
- 3) Alterazione del colore, della trasparenza e della torbidità dell'acqua, riduzione temporanea della fotosintesi, del fitoplancton e della produzione primaria, soprattutto nei casi di scarico in superficie. Deposito sul fondo marino di ossidi ferrici e di ossidi di altri metalli nel caso di scarico in estuari e in bassi fondali.
- 4) Non si sono invece accertati rischi di tossicità per l'uomo per effetto del consumo di specie provenienti dai luoghi dove sono stati effettuati gli scarichi.

E' opportuno quindi diminuire progressivamente, entro termini ragionevoli e realistici, gli scarichi in mare dei rifiuti in questione.

Nella parte I della presente relazione è stato fatto un inventario dei rifiuti provenienti dalla fabbricazione del TiO_2 . Tali rifiuti sono stati suddivisi in quattro grandi categorie corrispondenti ai rifiuti delle fabbriche nei vari stadi di fabbricazione :

- insolubili dopo filtrazione
- copperas (solfato ferroso)
- acidi forti
- acidi deboli (o "petites eaux").

Sembra ragionevole proporre che le industrie del settore siano tenute, entro certi termini, a :

- a) depositare a terra i rifiuti insolubili dopo filtrazione ;
- b) procedere a un certo numero di riduzioni dell'inquinamento totale (ossia 30 %, 70 %, 95 %).

Tali riduzioni corrispondono a tecniche effettivamente realizzabili.

Per esempio, per gli stabilimenti che utilizzano l'ilmenite, la riduzione

del 30 % corrisponderebbe al trattamento dei copperas,

del 70 % al trattamento dei copperas e degli acidi forti,

del 95 % al trattamento dei copperas, degli acidi forti e della maggior parte degli acidi deboli.

Nella relazione viene esaminato anche come e a che prezzo questi rifiuti possano essere eliminati mediante trasformazione o riciclo (cfr. pag. e seguenti).

Va fatto presente che i valori dei costi di trattamento si riferiscono alla fine del 1973 - inizio del 1974 e devono essere aggiornati in funzione dell'evoluzione della congiuntura. E' in corso uno studio a tal fine ; le cifre indicate nella relazione permettono nondimeno di valutare l'entità dei costi di trattamento rispetto al prezzo di costo e di confrontare le varie soluzioni possibili.