

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

***Relazione per la prova finale  
«L'AIA nelle aziende chimiche:  
l'esempio di Marchi Industriale»***

Tutor universitario: Prof. Alessandra  
Lorenzetti

Laureando: *Cristina Sartori*

Padova, 10/11/2023

## STORIA

- La Marchi Industriale S.p.A nasce nel 1873 a Pescia (PT), grazie al Cavalier Ferruccio Marchi che osservò che, trattando le ossa degli animali con l'olio di vetriolo, ovvero l'acido solforico, si potevano ottenere fertilizzanti.
- Nel 1899 viene inaugurato lo stabilimento di Marano Veneziano (VE), in cui oggi si concentra l'attività chimica del Gruppo.



Lo stabilimento di Marano Veneziano comprende:

- Due impianti per la produzione di **Solfato di Potassio** ( $K_2SO_4$ ) e **Acido Cloridrico** (HCl);
- Un impianto per la produzione di **Acido Solforico** e **Oleum**, da Zolfo elementare (ottenuto mediante processo catalitico a contatto);
- Un impianto per la produzione di **Acido Solforico di elevata purezza**: il «*reagent grade*» o «*puro per analisi*»;
- Un impianto per la produzione di **Acido Alchil-benzensolfonico**;
- Quattro linee per la produzione di **FLOMAR<sup>®</sup>** (**Policloruro di Alluminio** (PAC)), sostanza flocculante usata per il trattamento e la chiarificazione delle acque).



L'obiettivo di tale lavoro è quello di svolgere un **excursus** all'interno delle quasi 200 pagine che compongono **l'AIA della Marchi Industriale**, **descrivendone le criticità nell'adempiere alle prescrizioni e i momenti di applicazione pratica**, sia documentale (report annuale) sia in campo (effettuare analisi e campionamenti), analizzando anche il contesto produttivo e impiantistico, le metodologie di controllo applicate, e come la gestione di tutti questi adempimenti ricada nell'alveo del Sistema di Gestione che governa le attività dell'azienda.

L'area **Qualità e Ambiente** della Marchi Industriale si occupa dei **Sistemi di Gestione** (*qualità, ambiente e sicurezza*), della **corretta attuazione degli adempimenti** connessi all'importante Decreto Legislativo 105/2015, la cosiddetta "**Legge Seveso**" (aziende a rischio di incidente rilevante), al rispetto delle leggi ambientali legate al Decreto Legislativo 152/2006 e del Decreto Legislativo AIA, nonché dei rapporti con gli Enti di Controllo.

La definizione di "sistema integrato" è dovuta al fatto che si compone ed integra **3 distinti sistemi di gestione**, fusi in un unico grande sistema. Essi sono:

- **sistema QUALITA'**, secondo la norma europea ISO 9001;
- **sistema AMBIENTE**, secondo la norma europea ISO 14001;
- **sistema SICUREZZA**, secondo la norma europea ISO 45001 (la ex OHSAS 18001).



**QUALITA'**



**AMBIENTE**



**SICUREZZA**

La **norma 9001** (sistema di gestione per la **qualità**) è volta a far sì **che il prodotto offerto soddisfi le richieste del cliente**. Si tratta di una norma volontaria, ovvero non richiesta dalla legge, ma che viene utilizzata in modo da garantire la competitività dell'azienda sul mercato.



La **norma 14001** (sistema di gestione per l'**ambiente**), anche essa su base volontaria, è basata su **requisiti stringenti** (occorre, dunque, tassativamente essere in regola con ogni adempimento legislativo che riguardi l'ambiente applicabile all'azienda) e sul concetto di **miglioramento continuo**.



**TESTO UNICO AMBIENTALE**



**AUTORIZZAZIONE  
INTEGRATA AMBIENTALE**



La **norma 45001** (sistema di gestione per la **sicurezza**) è, in questo caso, **cogente**, cioè la sua adozione è *prevista dalla legge* in quanto Marchi Industriale, a causa della produzione e dello stoccaggio di Oleum (acido solforico fumante, sostanza che reagisce violentemente con l'acqua) che supera la soglia delle 100 tonnellate, ricade nel perimetro della **Legge Seveso**, norma europea volta alla *prevenzione e al controllo dei rischi* di accadimento di incidenti rilevanti, legati a determinate sostanze pericolose, che possono coinvolgere anche la popolazione circostante.

L'**AIA** è il provvedimento Ministeriale che *autorizza l'esercizio di un impianto* o di parte di esso *a determinate condizioni* che devono garantire che lo stesso sia conforme ai requisiti del decreto autorizzativo (l'AIA è dunque specifica per ogni azienda).

Un'azienda rientra nella procedura di rilascio dell'Autorizzazione Integrata Ambientale quando le sue caratteristiche soddisfano i requisiti stabiliti nell'**Allegato VIII** (impianti di competenza regionale) e nell'**Allegato XII** (impianti di competenza statale) del D.Lgs 152/2006. Tale certificazione sostituisce ogni altro visto o nulla osta un tempo rilasciati da Comune, Provincia e Regione.

La **durata** dell'AIA è di **10 anni**; se l'installazione possiede il certificato UNI EN ISO 14001 l'autorizzazione può durare 12 anni, oppure 16 anni nel caso in cui l'impianto sia registrato EMAS (Eco-Management and Audit Scheme).



**BEST AVAILABLE TECHNOLOGIES**

**La Marchi Industriale ha ottenuto nel 2011 tale certificazione, rinnovata poi nel 2021.**

## AUTORIZZAZIONE INTEGRATA AMBIENTALE

### PARERE ISTRUTTORIO CONCLUSIVO (PIC)

sorta di *fotografia dettagliata dell'azienda e del suo contesto* industriale, sociale e territoriale, nonché elenca tutti i parametri operativi e gestionali ai quali sottostare;

### PIANO DI MONITORAGGIO E CONTROLLO (PMC)

*elenca dettagliatamente le modalità di gestione degli impianti e delle proprie lavorazioni* che Marchi deve attuare ogni giorno, nel corso dell'anno solare, per dimostrare di rispettare i parametri previsti dal PIC e, in definitiva, per adempiere agli obblighi previsti dal Decreto stesso.

**Istituto Superiore per la  
Protezione e la Ricerca  
Ambientale (ISPRA)**

Ministero  
dell'Ambiente e  
della Sicurezza  
Energetica  
(MATTM)



Il **Parere Istruttorio Conclusivo** presenta, in modo dettagliato, tutte le attività di produzione identificate come **IPPC** (*Integrated Pollution Prevention and Control*) e **Non IPPC**.

Nel caso in esame lo stabilimento di Marchi Industriale S.p.A produce i seguenti prodotti chimici:

## Attività IPPC

- **Acido solforico e Oleum** → 110.000 ton/ anno per sola produzione di acido solforico e oleum  
94.000 ton/anno se in produzione anche acido alchil-benzen-solfonico
- **Acido Alchil-benzen-solfonico** → 52.100 ton/anno
- **Acido cloridrico al 32%** → 35.000 ton/anno
- **Solfato di Potassio** → 30.000 ton/anno

## Attività Non IPPC

- **Policloruro di alluminio** → 15.000 ton/anno al 10%  
32.000 ton/anno al 18 %
- **Energia elettrica** → 4.3 MWe
- **Produzione continuativa su piccola scala di "biostimolanti liquidi"** → 115 ton/anno

L'autocontrollo delle emissioni idriche e gassose è la componente principale del piano di controllo dell'impianto e quindi del più complessivo sistema di gestione ambientale.



Camino 3 e colonna di abbattimento C5

#### EMISSIONI CONVOGLIATE

- Circa **30** camini
- Il principale è il **camino 3**: l'emissione principale dell'impianto di acido solforico, ed è collegato alla colonna C5 di abbattimento ad umido.

#### EMISSIONI DIFFUSIVE

- Programma **LDAR** (*Leak Detection and Repair*): tiene conto degli obiettivi di miglioramento, delle prescrizioni legislative e delle informazioni riguardanti le emissioni fuggitive di Composti Organici Volatili (COV) correlate alle attività del sito.



Linea di demineralizzazione SIDA.

Da sinistra: torre anionica, decarbonatazione, cationica.

#### IMPIANTI PER LA DEPURAZIONE DELL'ACQUE

- Impianto ad **osmosi inversa**, per il trattamento delle acque di stabilimento
- Impianto per la produzione di *acqua demineralizzata* tramite **resine a scambio ionico**, posto a valle del precedente.

#### SCARICHI

- **SF1**: *convoglia* nel Canale Cesenego **i reflui di processo**. Le acque di processo vengono trattate nell'impianto chimico-fisico. Le acque di raffreddamento vengono inviate direttamente allo scarico.
- **SF2**: *convoglia* nella fognatura comunale le **acque igienico-sanitarie**.

Nel **Piano di Monitoraggio e Controllo (PMC)** vengono specificati *i metodi e la frequenza di misurazione degli inquinanti*, dei fondamentali parametri dei processi di produzione e dei sistemi di abbattimento, nonché la relativa metodologia di valutazione. In particolare viene definita la frequenza dei controlli che deve effettuare il Gestore.

## AUTOCONTROLLI

- Le **forniture** e le **quantità utilizzate di materie prime ed ausiliarie**, di combustibili e di oli lubrificanti, devono essere opportunamente **caratterizzate**, registrate in sistemi elettronici ed **inviare all'ente di competenze e ad ISPRA** con cadenza annuale.
- Per quanto riguarda le **emissioni convogliate** nel report annuale dovrà essere trasmessa una planimetria, dettagliata ed eventualmente aggiornata di **tutti i punti di emissione**. Gli autocontrolli verranno effettuati con la **frequenza stabilita nel PMC** al fine di rispettare i limiti di emissione.
- Per gli **scarichi idrici** avviene **analogamente** a quanto accade alle emissioni convogliate.

TABELLA 7 - Caratteristiche delle principali materie prime e ausiliarie

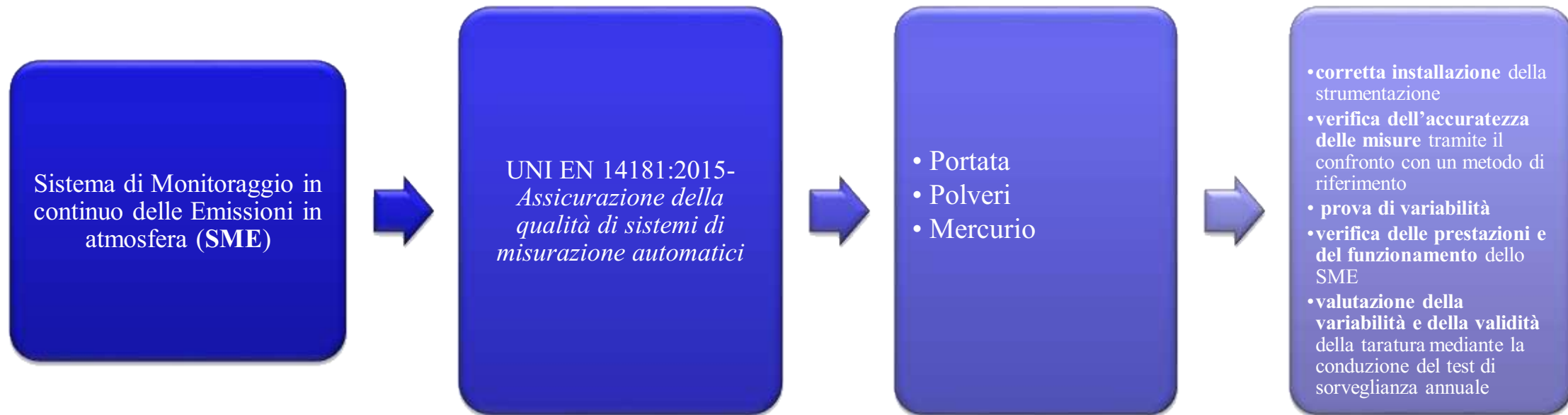
Spiegazione	Fine di utilizzo	Oggetto della misura	CNA	Frequenza autocontrolli	Modalità di registrazione del controllo
Tegolame					
Acqua liquida	Uso	quantità totale consumata	non	annuale	compilazione file
Sale liquido	Produzione, nella coltura, chimica e LADN	quantità totale consumata	non	annuale	compilazione file
LADN (gasoli liquidi) lubrificanti	Produzione	quantità totale consumata	non	annuale	compilazione file
Altri oli lubrificanti	Produzione	quantità totale consumata	non	annuale	compilazione file
Altri oli lubrificanti	Produzione di prodotti chimici e sale di potassio	quantità totale consumata	non	annuale	compilazione file
Metallo		quantità totale consumata	non	annuale	compilazione file
Droghe		quantità totale consumata	non	annuale	compilazione file
Solleciti di polimeri, emulsione "W" o "Yellow"	Produzione di solleciti di polimeri	quantità totale consumata	non	annuale	compilazione file
Alcune	Produzione di prodotti chimici	quantità totale consumata	non	annuale	compilazione file
Carbonte di solfo	Per la produzione di solleciti di polimeri	quantità totale consumata	non	annuale	compilazione file
Carbonte D	Per la produzione di solleciti di polimeri	quantità totale consumata	si	annuale	compilazione file
Emulsione di glicolici lubrificanti	Produzione di prodotti chimici	quantità totale consumata	non	annuale	compilazione file
Altri oli lubrificanti	Produzione di prodotti chimici	quantità totale consumata per ciascun additivo	non	annuale	compilazione file

TABELLA 10 - Emissioni dai camini dello stabilimento

Punto di emissione n.	Parametro	Limite Prescrizione	Frequenza	Rilevazione dati	Registrazione
1	Portata H <sub>2</sub> S (mg/Nm <sup>3</sup> )	Controllo Concentrazione limite conte da autorizzazione	semestrale semestrale	Misura (Campionamento manuale ed analisi di laboratorio)	Registrazione su file dei risultati
2	Temperatura Pressione SO <sub>2</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	Controllo	in caso di funzionamento del camino di emergenza	Misura (Analizzatore in continuo)	Registrazione su file dei risultati
	Temperatura Portata	Controllo	in caso di funzionamento del camino di emergenza	Misura (Campionamento manuale ed analisi di laboratorio)	
3	Temperatura	Controllo	continuo	Misura (Analizzatore in continuo)	Registrazione su file dei risultati
	Pressione	Controllo	trimestrale	Misura (Campionamento manuale)	
	Temperatura Portata	Controllo	trimestrale	Misura (Campionamento manuale)	

## METODOLOGIE PER IL CONTROLLO

### EMISSIONI CONVOGLIATE





Campionamento del Camino 3

**Tabella 29 - Metodi di Riferimento per l'assicurazione della qualità dello SME**

Parametro	Metodo	Descrizione
Portata/Velocità	UNI EN 16911-1:2013	Metodo manuale che prevede l'utilizzo di due tipi di tubi di Pitot (L e S). Nel presente metodo sono indicate anche le procedure per la determinazione della temperatura e della pressione statica assoluta del gas e della pressione differenziale dinamica.
Ossigeno	UNI 14789:2017 EN	Determinazione analitica mediante un analizzatore paramagnetico (nella norma vengono definiti anche i criteri per il campionamento ed il sistema di condizionamento del gas)
Vapore acqueo	UNI 14790:2017 EN	Determinazione analitica del peso/volume previa condensazione/adsorbimento (nella norma vengono definiti anche i criteri per il campionamento del gas)

**Tabella 30 - Metodi di Riferimento per l'assicurazione della qualità dello SME**

Parametro	Metodo	Descrizione
NO <sub>x</sub> (NO ed NO <sub>2</sub> )	UNI EN 14792:2017	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione massica di ossidi di azoto - Metodo di riferimento normalizzato: chemiluminescenza
SO <sub>2</sub>	UNI EN 14791:2017	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione massica di ossidi di zolfo - Metodo di riferimento normalizzato
CO	UNI EN 15058: 2017	Determinazione della concentrazione massica di monossido di carbonio - Metodo di riferimento normalizzato: spettrometria ad infrarossi non dispersiva

Esempio di tabelle dei Metodi di Riferimento dello SME

## Metodi Analitici e Fisici

Le **determinazioni analitiche in laboratorio** devono essere effettuate con **metodi di analisi ufficiali** riconosciuti a livello nazionale e/o internazionale ed in regime di buone pratiche di laboratorio e di qualità ovvero con metodiche CEN, UNI, ISO, ecc. e i dati rilevati devono poi essere **opportunamente registrati**.

### SCARICHI IDRICI

Tabella 34 - Metodi di misura degli inquinanti per le acque di scarico e sotterranee

Inquinante	Metodo analitico	Principio del metodo
pH	APAT-IRSA 2060; UNI EN ISO 10523 :2012	Determinazione potenziometrica con elettrodo combinato, sonda per compensazione automatica della temperatura e taratura con soluzioni tampone a pH 4 e 7.
temperatura	APAT-IRSA 2100	Determinazione mediante strumenti aventi sensibilità pari a 1/10°C e una precisione di ± 0,1°C
conducibilità	APAT-IRSA 2030 UNI EN 27888:1995	-
Solidi sospesi totali	APAT-IRSA 2090 B	Determinazione gravimetrica del <u>particellato</u> raccolto su filtro da 0,45 $\mu$ m di diametro dei pori previa essiccazione a 103-105 °C.
Solidi sedimentabili	APAT-IRSA 2090C	Determinazione per via volumetrica o gravimetrica
BOD <sub>5</sub>	APAT -IRSA 5120	Determinazione dell'ossigeno disciolto prima e dopo incubazione a 20 °C per cinque giorni al buio. La differenza fra le due determinazioni dà il valore del BOD <sub>5</sub>
	UNI EN 1899-1:2001	Determinazione della domanda biochimica di ossigeno dopo n giorni (BOD <sub>n</sub> ) - Metodo con diluizione e inoculo con aggiunta di alliltiurea
	UNI EN 1899-2:2000	Determinazione della domanda biochimica di ossigeno dopo n giorni (BOD <sub>n</sub> ) - Metodo per campioni non diluiti
COD	APAT-IRSA 5130	Ossidazione con <u>dicromato</u> in presenza di acido solforico concentrato e solfato di argento. L'eccesso di dicromato viene titolato con una soluzione di solfato di ammonio e ferro(II)
	ISPRA Man 117/2014	Procedura di determinazione della Richiesta Chimica di Ossigeno mediante test in cuvetta
	ISO 15705:2002	
Azoto totale <sup>(1)</sup>	APAT-IRSA 4060	Determinazione spettrofotometrica previa ossidazione con una miscela di <u>perossi disolfato</u> , acido bórico e idrossido di sodio.

Esempio di tabella dei metodi di misura degli inquinanti per le acque



Dettaglio del laboratorio analisi/controllo qualità

## REPORTING

Entro il **30 Aprile** di ogni anno, *il Gestore è tenuto alla trasmissione* all'Autorità Competente (oggi il Ministero della Transizione Ecologica), all'ente di controllo (ISPRA), alla Regione, alla Provincia, al Comune interessato e all'ARPA del territorio, *di un rapporto annuale* che descriva l'esercizio dell'impianto nell'anno precedente.

In esso devono essere presentati, ad esempio, il consumo delle materie prime e ausiliarie nell'anno, quantità emessa nell'anno di ogni inquinante monitorato per ciascun punto di emissione, risultati delle analisi di controllo di tutti gli inquinanti in tutti gli scarichi, produzione specifica di rifiuti.





Nel corso del mio periodo di stage ho avuto modo di appurare come la **mission aziendale sia indirizzata a fabbricare i prodotti migliori** che la clientela possa richiedere e quindi vi sia una **grande attenzione** su tutto ciò che è finalizzato **alla produzione e alla qualità**. Oltre a questo, però, ho avuto modo di comprendere come **estremamente significativa sia l'attenzione posta al settore legislativo**, ossia a tutte quelle attività finalizzate ad ottemperare alle molteplici prescrizioni che la legge italiana impone all'industria manifatturiera.





# GRAZIE DELL'ATTENZIONE



*Si ringrazia della  
collaborazione:*

