



Solvay Chimica Italia S.p.A

Stabilimento di Rosignano Marittimo (LI)

SINTESI NON TECNICA

Data: Marzo 2007

File rif.: SNT.doc

INDICE

UNITÀ PRODUTTIVA CLOROMETANI	3
1. DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO	4
1.1. Impianti ausiliari ed utilities.....	5
1.2. Fabbisogno materie prime	5
<i>1.2.1. Approvvigionamento idrico.....</i>	<i>6</i>
2. ENERGIA	6
3. EMISSIONI	7
3.1. Emissioni in atmosfera	7
3.2. Scarichi idrici.....	7
3.3. Rifiuti	7
3.4. Emissioni sonore	8
4. PIANO DI CONTROLLO	9
4.1. Regolazione e controllo dell'impianto	9
4.2. Manutenzione dell'impianto.....	9
UNITÀ PRODUTTIVA ELETTROLISI	10
1. DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO	11
1.1. Configurazione Attuale	11
1.2. Configurazione Futura	14
1.3. Impianti ausiliari ed utilities.....	16
1.4. Fabbisogno materie prime	16
<i>1.4.1. Approvvigionamento idrico.....</i>	<i>16</i>
2. ENERGIA	17
3. EMISSIONI	18
3.1. Emissioni in atmosfera	18
<i>3.1.1. Stato autorizzativo.....</i>	<i>18</i>
3.2. Scarichi idrici.....	18
3.3. Rifiuti	18
3.4. Emissioni sonore	18
4. PIANO DI CONTROLLO	20
4.1. Regolazione e controllo dell'impianto	20
4.2. Manutenzione dell'impianto.....	20
UNITÀ PRODUTTIVA PEROSSIDATI.....	21
1. DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO	22
1.1. Produzione Acqua Ossigenata.....	22



1.2. Produzione Percarbonato di Sodio	23
1.3. Impianti ausiliari ed utilities.....	23
1.4. Fabbisogno materie prime	23
<i>1.4.1. Approvvigionamento idrico.....</i>	<i>24</i>
2. ENERGIA	24
3. EMISSIONI	24
3.1. Emissioni in atmosfera	24
<i>3.1.1. Stato autorizzativo.....</i>	<i>24</i>
3.2. Scarichi idrici.....	25
3.3. Rifiuti	25
3.4. Emissioni sonore	25
4. PIANO DI CONTROLLO	26
4.1. Regolazione e controllo dell'impianto.....	26
4.2. Manutenzione dell'impianto.....	26





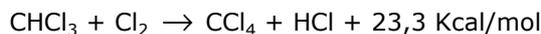
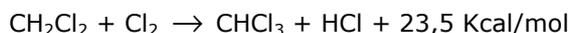
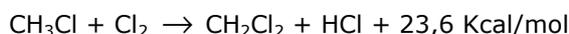
UNITÀ PRODUTTIVA CLOROMETANI



1. DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO

L'impianto per la produzione di clorometani ha conseguito la certificazione ISO 9001 del Sistema di Gestione della Qualità e la certificazione ISO 14001 del Sistema di Gestione Ambientale; all'interno di tali sistemi sono documentate e formalizzate specifiche procedure che illustrano le modalità di controllo e gestione dei processi di produzione. In particolare, i "manuali operativi degli impianti" elencano e definiscono dettagliatamente le parti degli impianti e le istruzioni operative relative alla loro conduzione.

I clorometani (cloruro di metilene e cloroformio) vengono ottenuti per sintesi diretta ad alta temperatura di metano e cloro, secondo le seguenti reazioni che avvengono contemporaneamente:



Oltre ai clorometani, dalla reazione di sintesi si origina come sottoprodotto anche acido cloridrico e, tramite reazioni secondarie, si formano dei derivati clorurati dell'etano.

Le principali materie prime impiegate sono:

- metano, proveniente dalla rete SNAM, trattamento di distillazione in sito per permettere il raggiungimento di una purezza del 99%;
- cloro, proveniente dalla rete cloro dal processo di elettrolisi;
- idrogeno, necessario per la sintesi dell'acido cloridrico.

Il processo di sintesi è condotto in eccesso di metano che, a reazione avvenuta, dopo condensazione di gran parte dei clorometani ed assorbimento in acqua del cloruro di idrogeno, viene riciclato alla sintesi, con i gas non condensati, e con aggiunta dei reagenti puri.

I clorometani estratti vengono separati, trattati e purificati per ottenere i prodotti finiti secondo le specifiche di mercati, ad eccezione del cloruro di metile prodotto, che viene riciclato nei reattori per essere trasformato in cloruro di metilene e cloroformio.

La ripartizione dei vari clorometani prodotti dipende dalle condizioni di marcia che possono variare in un largo campo, in funzione delle esigenze commerciali: i dati riportati nella presente relazione corrispondono ai valori di marcia standard.

Tutti i prodotti si trovano in uscita allo stato liquido e sono stoccati in serbatoi esterni in attesa della spedizione (non esistono serbatoi interrati dedicati allo stoccaggio di prodotti o code di produzione) tramite ATB di proprietà di ditte terze.

Si opera in ciclo continuo per 24 ore/giorno, mediamente per 350 giorni/anno; generalmente si effettua una fermata estiva programmata per eseguire alcuni lavori di manutenzione. Durante l'anno vi possono essere altre fermate programmate secondo necessità.

Presso l'impianto non è previsto stoccaggio di gasolio; questo arriva direttamente dal magazzino UE e viene utilizzato per:

- alimentazione del compressore di emergenza (utilizzato in caso di caduta di pressione della linea), che viene avviato 1 ora alla settimana ed è in marcia per pochissime ore anno;
- riscaldamento uffici.

Il processo di fabbricazione prevede i seguenti step principali:

- sintesi termica;
- navetta gassosa;
- assorbimento e produzione dell'acido cloridrico;
- separazione e purificazione dei clorometani;
- ciclo produttivo dell'acido cloridrico per sintesi diretta Cloro – Idrogeno.

1.1. IMPIANTI AUSILIARI ED UTILITIES

I servizi generali dello stabilimento riforniscono l'impianto clorometani di vapore, energia elettrica, azoto, acqua demineralizzata, acqua per l'impianto di raffreddamento a circuito chiuso, aria compressa di servizio e per le regolazioni pneumatiche.

1.2. FABBISOGNO MATERIE PRIME

L'impianto Prodotti Clorati è dedicato alla produzione di clorometani (CLM) e acido cloridrico.

Le materie prime principali necessarie per la produzione dei CLM sono:

- *metano*: il metano chimico usato per la sintesi proviene dal metanodotto SNAM, in pressione (35-50 bar). Il metano purificato entra nell'impianto clorometani a pressione di circa 5 bar rettificato ed a temperatura ambiente (prima delle regolazione di portata);
- *cloro*: il cloro, utilizzato in forma gassosa, è ottenuto per evaporazione di cloro liquido per ridurre al minimo il tenore di ossigeno. Il cloro viene prodotto per elettrolisi di una soluzione di NaCl nell'impianto UE e trasferito mediante una rete interna di tubazioni;
- *acqua demineralizzata*: prodotta e fornita dalla UP-SO;
- *stabilizzanti*: utilizzati per i prodotti finiti (diclorometano e triclorometano).

Le materie prime principali necessarie per la produzione di acido cloridrico puro per analisi (ppa) sono:

- *idrogeno*: prodotto e fornito dalla UE;
- *cloro*: prodotto e fornito dalla UE;
- *acqua demineralizzata*: fornita dalla UP-SO.

Sono inoltre utilizzati altri prodotti, definiti come materie prime ausiliarie quali:

- *acido solforico* (H₂SO₄);

- *soda caustica* (NaOH).

I prodotti finiti commercializzati sono:

- Cloruro di metilene (CH₂Cl₂);
- Cloroformio (CHCl₃);
- Acido cloridrico (HCl) al 33% in peso del tipo 20-21 Beaumé;
- Acido cloridrico del tipo "ppa" al 33%;
- Acido cloridrico del tipo "ppa" al 37%.

1.2.1. *Approvvigionamento idrico*

Per l'impianto dei clorometani sono distinguibili le seguenti tipologie di acque:

- *Acqua potabile* utilizzata per servizi igienici e docce di sicurezza;
- *Acqua di raffreddamento* utilizzata per ciclo chiuso interno agli scambiatori di calore. Fino al 2006 a tale scopo veniva utilizzata l'acqua di seguito descritta come industriale; nel 2006, però, è stato introdotto l'impianto Aretusa in cui l'acqua subisce un pre-trattamento locale prima dell'utilizzo; la concentrazione salina viene controllata in continuo mediante sonda e pompa dosimetrica per il mantenimento della qualità desiderata. In caso di necessità viene utilizzata comunque l'acqua.
- *Acqua industriale* prelevata da fonte superficiale o sotterranea, viene utilizzata sia all'interno del processo che come acqua antincendio e di lavaggio;

2. ENERGIA

L'energia elettrica è fornita allo stabilimento attraverso la Rete Nazionale e viene distribuita internamente alle varie Unità Produttive.

Il vapore necessario all'impianto Solvay viene fornito dalla società Rosen S.p.A., presente all'interno dello stabilimento, mediante 2 turbine a gas da 150 MW, 2 caldaie con recupero di calore ed una turbina a vapore da 80 MW.

Questo vapore viene inviato alla sodiera da dove viene poi distribuito alle varie Unità Produttive.

All'interno dell'U.P. Clorometani sono presenti due caldaie a recupero per i fumi caldi di processo, una asservita alla sintesi termica ed una alla sintesi dell'acido.

3. EMISSIONI

3.1. EMISSIONI IN ATMOSFERA

Per le emissioni lo stabilimento Solvay Chimica Italia S.p.A. ha ottenuto regolare autorizzazione.

Periodicamente vengono effettuate, da laboratori esterni, controlli analitici sulle emissioni esistenti al fine di monitorare il tenore degli inquinanti principali.

Le emissioni sono generate da diverse fasi del processo produttivo e sono costituite principalmente da clorometani.

Preme sottolineare come all'interno dell'Unità Produttiva non siano presenti particolari fonti di emissione diffusa.

Le emissioni gassose relative all'impianto che non contengono clorometani o acido cloridrico vengono inviate direttamente in atmosfera senza alcun trattamento.

T Trattamenti atti a prevenire o ridurre l'inquinamento vengono effettuati su tutti gli effluenti gassosi che per loro natura contengono o possono contenere clorometani o acido cloridrico.

Presso l'impianto esiste un sistema per il trattamento dei reflui gassosi finalizzato all'adeguamento delle emissioni in atmosfera ai limiti previsti dalla vigente normativa.

Le emissioni vengono trattate in colonne di abbattimento ad umido che utilizzano olio minerale in ciclo chiuso, con successivo stripping a vapore per il recupero, nel ciclo produttivo, dei clorometani assorbiti.

3.2. SCARICHI IDRICI

Lo stabilimento è autorizzato allo scarico delle acque reflue industriali derivanti dalle varie Unità Produttive presenti.

L'autorizzazione allo scarico rilasciata dalla provincia di Livorno prevede controlli analitici a piè d'impianto ed allo scarico finale relativi al rispetto dei valori indicati e prescritti nell'autorizzazione stessa; in particolare, la produzione di clorometani mediante clorurazione del metano rientra tra i cicli produttivi elencati nella tabella 3/A dell'Allegato 5 del D.Lgs. 152/2006.

Come da prescrizione, a piè di impianto verrà realizzato un apposito impianto di trattamento delle acque di processo in modo da ridurre l'emissione di inquinanti nello scarico idrico.

3.3. RIFIUTI

Lo stabilimento Solvay Chimica Italia S.p.A. produce differenti tipologie di rifiuti che vengono opportunamente smaltiti da imprese autorizzate e che vengono stoccati, prima della consegna al trasportatore, in appositi depositi temporanei siti all'interno dell'area dello stabilimento stesso.

La gestione dei rifiuti è effettuata nei tempi e nei modi previsti dal D.Lgs 22/97, mediante la regolare compilazione del registro di carico e scarico rifiuti, dei formulari di trasporto e del MUD.

3.4. EMISSIONI SONORE

La società Solvay Chimica Italia S.p.A., unitamente alla società Innovene Manufacturing Italia del Gruppo BP (British Petroleum), ha presentato al Comune di Rosignano Marittimo il Piano di Risanamento aziendale secondo quanto disposto dall'art.15 della Legge quadro sull'inquinamento acustico 447 del 26 ottobre 1995.

Tale studio, effettuato da tecnico competente in acustica nel Maggio del 2005 e integrato nel Marzo del 2006, ha avuto lo scopo di individuare i livelli sonori presenti nelle aree limitrofe e verificare il rispetto dei limiti vigenti fissati dal Piano di Classificazione Comunale Acustica, approvato con Deliberazione del Consiglio Comunale n°198 del 30 settembre 2004 e pubblicato sul BURT n°48 del 1° dicembre 2004, indicando gli impianti responsabili delle sorgenti rumorose, la loro ubicazione e caratterizzandone i livelli.

Le campagne di misure si sono articolate in una serie di rilevazioni all'esterno del sito industriale ed all'interno dello stesso. Le misure effettuate all'esterno hanno avuto lo scopo di valutare i livelli in prossimità dei ricettori presenti nei quartieri residenziali mentre il monitoraggio interno ha avuto l'obiettivo di identificare le sorgenti.

Le campagne di monitoraggio sono stata effettuate tra il 2002 ed il 2004.

La campagna effettuata nel 2005, approfondimento delle precedenti, è stata condotta per indagare le aree residenziali limitrofe al sito industriale collocate in Classe III; in particolare sono state effettuate prima le misure di breve durata e successivamente quelle di lunga durata per accertare i livelli rilevati.

All'interno dello stabilimento, inoltre, sono state effettuate inoltre alcune misure spot in prossimità delle principali sorgenti di rumore; ciascuna rilevazione spot ha avuto la durata minima indispensabile per permettere al livello equivalente di stabilizzarsi, essendo l'analisi rivolta principalmente all'esame di sorgenti continue e stazionarie, ciò solitamente è avvenuto entro i primi minuti dall'avvio della misura.

All'interno dell'Unità Produttiva è presente un sistema di insonorizzazione per il compressore 104; tale sistema è costituito da un vaso di espansione posto sulla tubazione di spinta al cui interno è inserito un filtro che permette l'assorbimento delle emissioni rumorose.

4. PIANO DI CONTROLLO

All'interno dello stabilimento Solvay Chimica Italia sono implementati i seguenti sistemi di gestione:

- Sistema di Gestione della Qualità;
- Sistema di Gestione Ambientale;
- Sistema di Gestione della Sicurezza.

4.1. REGOLAZIONE E CONTROLLO DELL'IMPIANTO

L'impianto risulta dotato di opportuni sistemi di regolazione e controllo per permetterne il regolare funzionamento ed una più semplice conduzione.

All'interno dell'Unità Produttiva è presente una sala controllo presidiata 24H dove sono presenti blocchi parziali che consentono l'eventuale messa in sicurezza dell'impianto in termini brevissimi. All'interno di questa è presente sia un sistema di controllo DCS riportato a video sia controlli pneumatici di impianto ripostati a quadro.

4.2. MANUTENZIONE DELL'IMPIANTO

L'impianto è sottoposto a periodiche campagne di manutenzione. Tale manutenzione viene effettuata sia preventivamente, durante la regolare marcia, per prevenire eventuali guasti, che a rottura, e quindi in seguito a malfunzionamento di un qualsiasi elemento.

Vengono inoltre eseguiti controlli preventivi sulle apparecchiature di impianto sviluppati secondo un opportuno piano di controllo e sorveglianza.



UNITÀ PRODUTTIVA ELETTROLISI



1. DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO

L'impianto per la produzione di cloro soda ha conseguito la certificazione ISO 9001 del Sistema di Gestione della Qualità e la certificazione ISO 14001 del Sistema di Gestione Ambientale; all'interno di tali sistemi sono documentate e formalizzate specifiche procedure che illustrano le modalità di controllo e gestione dei processi di produzione. In particolare, i "manuali operativi degli impianti" elencano e definiscono dettagliatamente le parti degli impianti e le istruzioni operative relative alla loro conduzione.

All'interno dell'Unità Produttiva di Elettrolisi si realizza la produzione di cloro, idrogeno, soda caustica e ipoclorito di sodio.

Attualmente la tecnologia impiegata nel processo produttivo di elettrolisi prevede l'utilizzo del mercurio. Risulta essere in fase di progetto la realizzazione di una nuova tecnologia produttiva del cloro attraverso il processo di elettrolisi a membrana; tale tecnologia è ritenuta la BAT (best available techniques) nel campo di produzione dei prodotti cloro-alcali.

1.1. CONFIGURAZIONE ATTUALE

Il processo principale è l'elettrolisi della salamoia di cloruro di sodio in celle elettrolitiche con catodo di mercurio, i prodotti finiti di reazione sono:

- soda caustica (lisciva);
- cloro;
- idrogeno.

Le reazioni avvengono in due reattori indissociabili: la cella e la pila. L'anodo è costituito da una griglia di titanio mentre il catodo della cella è costituito da uno strato di mercurio.

Sotto l'azione della corrente elettrica il cloro si sviluppa sull'anodo ed il sodio si fissa sotto forma di amalgama sul mercurio del catodo.

L'amalgama di sodio e mercurio entra nella pila, alimentata con acqua demineralizzata, e si decompone in idrogeno, soda caustica e mercurio metallico che viene riciclato nella cella.

Il processo di fabbricazione prevede le seguenti fasi:

Trattamento salamoia

La salamoia parzialmente depurata, in arrivo dal reparto sodiera, è inviata all'unità di produzione elettrolisi dove subisce ulteriori trattamenti di depurazione necessari per raggiungere le specifiche richieste dalle celle a mercurio.

Le impurezze presenti nella salamoia sono principalmente costituite da calcio e magnesio i cui tenori devono rispettare i seguenti limiti: Ca < 2 ppm e Mg < 0.5 ppm.

Il trattamento della salamoia avviene attraverso le seguenti fasi:

- filtrazione della salamoia;
- decarbonatazione;

- deammoniazione e debromazione.

Filtrazione

La salamoia in arrivo dal reparto sodiera contiene tracce di solidi in sospensione, CaCO_3 e Mg(OH)_2 , che vengono ulteriormente ridotti in una batteria di filtri a sabbia. Normalmente si raggiungono livelli di 1,5 ppm per il calcio e valori inferiori a 0,4 ppm per il magnesio.

Decarbonatazione

La salamoia è acidificata mediante iniezione di acido cloridrico e quindi trattata con aria nella colonna di decarbonatazione per l'eliminazione della CO_2 disciolta.

Debromazione e Deammoniazione

L'eliminazione dell'ammoniaca e del bromo nella salamoia è effettuata in una colonna di desorbimento nella quale sono immessi cloro gas, ipoclorito e aria che vengono di seguito inviati verso il trattamento dei gas residui di lavorazione. La salamoia così depurata è inviata per mezzo di pompe ai serbatoi di carico delle celle.

Sala celle a mercurio

Attualmente l'unità di produzione consiste nel processo di elettrolisi della soluzione di cloruro di sodio mediante celle elettrolitiche a mercurio; sono presenti 50 celle suddivise su due piani.

La cella per la produzione di cloro, soda caustica ed idrogeno è composta da due parti: la cella di elettrolisi e il disamalgamatore, o pila.

La salamoia concentrata, alimentata all'ingresso della cella, viene elettrolizzata tra una serie di anodi in titanio e il catodo di mercurio, che scorre sul fondo della cella.

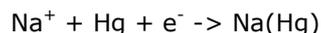
La reazione di base è quella di scissione della molecola di cloruro di sodio che avviene nella cella.



Sotto l'azione della corrente elettrica sull'anodo si sviluppa cloro

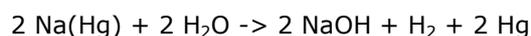


mentre il sodio si fissa, sotto forma di amalgama, sul mercurio del catodo.



L'amalgama fluisce per gravità dalla cella al disamalgamatore dove reagisce con l'acqua demineralizzata ivi immessa producendo soda caustica e idrogeno.

La soda caustica e l'idrogeno escono dalla parte superiore del disamalgamatore, mentre il mercurio esce dal fondo dello stesso per essere inviato di nuovo alla cella; questa la reazione che avviene nella pila.



Linea soda caustica

La soda caustica proveniente dai disamalgamatori, già concentrata al 50%, è raccolta in due serbatoi, da cui è pompata al successivo sistema di raffreddamento e demercurizzazione. La demercurizzazione avviene in filtri a piatti (Filtri Funda), contenenti carbone attivo, periodicamente rigenerati. Il consumo di carbone può essere stimato intorno a 465 kg/anno.

La soda caustica così trattata è stoccata in due riserve e successivamente inviata verso gli utilizzatori interni dello stabilimento e caricata sui mezzi di spedizione per la vendita.

Se almeno uno dei parametri non rientra nelle specifiche di vendita, la lisciva è stoccata nelle apposite riserve predisposte per accogliere prodotto fuori norma, destinata esclusivamente agli usi interni.

Linea salamoia esausta

La salamoia in uscita dalle celle è inviata, con i liquidi mercuriali, ad una colonna di stripping con aria per l'eliminazione del cloro. Il cloro rimosso è recuperato per essere impiegato nella produzione di ipoclorito di sodio. Dopo dechlorazione si effettua l'aggiunta di soluzione acquosa di NaHS per formare HgS che viene poi separato mediante filtrazione su filtri a sabbia periodicamente rigenerati con lavaggio in controcorrente con acqua.

I reflui così depurati, vengono convogliati nella rete fognaria di stabilimento, in conformità a quanto previsto nell'autorizzazione agli scarichi idrici.

Linea idrogeno

L'idrogeno prodotto proveniente dai disamalgamatori contiene mercurio che deve essere ridotto prima di essere utilizzato da altre utenze all'interno dello stabilimento. Il processo di demercurizzazione ha luogo attraverso un primo raffreddamento in scambiatore a piastre con acqua e successivo lavaggio con acqua in scrubber. A seguito di compressione l'idrogeno è raffreddato in due scambiatori: il primo funzionante con acqua da torre di raffreddamento e il secondo attraverso un ciclo frigo che porta alla temperatura a + 4°C. A valle è effettuato un ulteriore trattamento con due filtri a carbone attivo per ottenere concentrazioni di mercurio in accordo con le normative.

Linea cloro

Il cloro umido in uscita dalle celle è lavato e raffreddato in due stadi disposti in serie. Dopo i refrigeranti è installato un filtro separatore a candele filtranti per eliminare gli eventuali trascinalamenti di NaCl. Segue uno stadio di essiccamento in un sistema di tre torri a riempimento in cui il cloro gas fluisce in controcorrente con acido solforico.

Il cloro essiccato viene compresso mediante un compressore centrifugo ed inviato alla liquefazione, realizzata tramite un evaporatore/liquefatore e due liquefattori collegati a impianti frigoriferi.

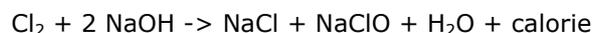
Il cloro liquefatto è inviato ai serbatoi di stoccaggio.

Gli incondensabili della liquefazione e il cloro gas residuo, sono inviati all'impianto di produzione di ipoclorito. Le eventuali eccedenze di cloro gas affluiscono all'impianto di abbattimento del cloro dove sono assorbiti in una soluzione di soda caustica mantenuta costantemente in circolazione, mediante pompe, in scrubber e riserve apposite.

Ipoclorito di sodio

La produzione di ipoclorito di sodio avviene, in modo discontinuo, facendo reagire il cloro gassoso con una soluzione di soda caustica opportunamente diluita, tenuta in navetta tra lo scrubber ed il serbatoio sottostante.

Durante questa circolazione, il liquido viene raffreddato per dissipare il calore di reazione legato alla produzione di ipoclorito:



Durante la produzione il cloro entra nello scrubber dal basso fino a che le concentrazioni di cloro attivo e NaOH residua non hanno raggiunto il valore stabilito. A quel punto il cloro viene chiuso automaticamente da un sistema automatizzato di controllo e gestione dei parametri di produzione.

1.2. CONFIGURAZIONE FUTURA

Il nuovo ciclo produttivo rimarrà di concezione analoga a quello esistente.

In merito alla realizzazione del nuovo progetto è importante ribadire che né la linea cloro né la linea idrogeno esistenti subiranno variazioni.

L'installazione delle celle a membrana permetterà l'eliminazione del mercurio dal processo, di conseguenza non saranno più necessari i trattamenti di demercurizzazione per le linee dei prodotti in uscita dalla sala celle.

I cambiamenti che saranno introdotti a seguito dell'installazione della nuova tecnologia produttiva possono così riassumersi:

- Trattamento di depurazione più spinto per la salamoia in ingresso in modo da rispondere alle specifiche di funzionamento delle celle a membrana che richiedono tenori in calcio e magnesio inferiori a 20 ppb;
- Riconcentrazione della salamoia in uscita dalla sala celle che sarà rinviata nel ciclo di produzione della Sodiera;
- Concentrazione soda caustica da 32% a 50%;
- Eliminazione degli stadi di demercurizzazione dei prodotti della sala celle;
- Recupero dei vari condensati dei nuovi impianti;
- Impianto di produzione di HCl per sintesi.

Le linee che saranno interessate dalle modifiche sono le seguenti:

- Salamoia ingresso celle;

- Sala celle;
- Soda caustica;
- Salamoia in uscita dalle celle.

Di seguito sono riportate le modifiche previste per ciascuno degli stadi menzionati.

Trattamento salamoia ingresso celle

Le fasi di depurazione della salamoia rimangono sostanzialmente le stesse; saranno semplicemente adattate per raggiungere le specifiche richieste dalle celle a membrana. Sarà necessario introdurre uno stadio di deiodazione e spingere maggiormente l'eliminazione di calcio e magnesio sfruttando resine a scambio ionico.

Sala Celle

Questa è l'unità maggiormente interessata dalle modifiche che verranno apportate durante la realizzazione del progetto.

Il progetto prevede la sostituzione delle celle a mercurio attualmente presenti con celle a membrana. L'energia elettrica necessaria al processo di elettrolisi sarà fornita da opportuni gruppi di trasformatori-raddrizzatori come per le attuali celle a mercurio

La cella a membrana è suddivisa in due compartimenti, quello anodico e quello catodico, separati da una membrana ione-selettiva. La salamoia depurata è alimentata al compartimento anodico dove gli ioni Cl^- sono ossidati a Cl_2 mentre gli ioni Na^+ attraversano la membrana per fluire nel compartimento catodico. Al compartimento catodico è alimentata acqua che a seguito idrolisi rilascia H_2 e ioni OH^- ; questi ultimi si combinano con gli ioni Na^+ per formare NaOH di concentrazione massima 32%.

Linea soda caustica

La soda caustica in uscita dalle celle non necessita di alcun sistema di depurazione avendo eliminato la presenza del mercurio dal processo produttivo. La soda caustica prodotta dalla sala al 32% in parte è destinata ad usi interni dello stabilimento e vendite al 30% in concentrazione, in parte sarà inviata ad un sistema di concentrazione per portarla al 50%.

Linea salamoia esausta

Relativamente alla linea salamoia, nella configurazione futura sarà mantenuto lo stadio per l'eliminazione del cloro mentre non sarà più necessario lo stadio di demercurizzazione. L'aspetto di maggior rilievo del nuovo assetto sarà l'unità di riconcentrazione salamoia per inviarla alla sodiera dove sarà reinserita nel ciclo produttivo.

Sintesi HCl

Nell'ambito dell'accordo di programma, illustrato nella prefazione, la società Solvay si è impegnata inoltre a ridurre il quantitativo dei solidi sospesi nelle acque reflue dello stabilimento prima del loro scarico. Per realizzare tale obiettivo è prevista la costruzione di un'unità di produzione di HCl per sintesi dalla capacità di 50 kton/anno. L'acido cloridrico prodotto con questo impianto sarà utilizzato esclusivamente per abbattere una quota parte dei solidi sospesi presenti negli effluenti liquidi dell'impianto di produzione della sodiera in modo da rispettare la riduzione del 70% annuo degli stessi solidi sospesi così come previsto nell'accordo di programma.

1.3. IMPIANTI AUSILIARI ED UTILITIES

I servizi generali dello stabilimento riforniscono l'impianto di vapore, energia elettrica, azoto, acqua demineralizzata, acqua per l'impianto di raffreddamento a circuito chiuso, aria compressa di servizio e per le regolazioni pneumatiche.

1.4. FABBISOGNO MATERIE PRIME

Le principali materie prime utilizzate all'interno del ciclo produttivo sono salamoia, acido cloridrico, acido solforico, acqua ossigenata ed idrosolfuro di sodio.

I prodotti finiti principali dell'impianto risultano essere cloro, idrogeno, idrossido di sodio e ipoclorito di sodio.

Le capacità teoriche dell'impianto risulta pari ad una produzione di 14,5 tonnellate/ora di Cl₂ che corrispondono a circa 125 kton/anno di Cloro

1.4.1. Approvvigionamento idrico

Per l'impianto di elettrolisi sono distinguibili le seguenti tipologie di acque:

- *Acqua potabile* utilizzata per servizi igienici e docce di sicurezza;
- *Acqua di raffreddamento* utilizzata per ciclo chiuso interno agli scambiatori di calore; tale acqua viene prelevata dall'impianto Aretusa. Prima del suo utilizzo subisce un pre-trattamento locale; la concentrazione salina viene controllata in continuo mediante sonda e pompa dosimetrica per il mantenimento della qualità desiderata. In caso di necessità viene utilizzata l'acqua di seguito descritta come industriale;
- *Acqua industriale* prelevata da fonte superficiale o sotterranea, viene utilizzata sia all'interno del processo che come acqua antincendio e di lavaggio.

2. ENERGIA

L'energia elettrica è fornita allo stabilimento attraverso la Rete Nazionale e viene distribuita internamente alle varie Unità Produttive.

L'energia elettrica che viene fornita all'impianto UE è destinata in particolare ad alimentare, in serie, le celle di elettrolisi.

In situazioni di emergenza (mancanza di alimentazione da entrambe le linee) viene utilizzata la tecnica di alimentazione "isola", cioè si utilizza l'energia elettrica prodotta nelle centrale TG o, in mancanza di quest'ultima, si ricorre ad un gruppo elettrogeno, presente sull'impianto.

Il vapore necessario all'impianto Solvay viene fornito dalla società Rosen S.p.A., presente all'interno dello stabilimento, mediante 2 turbine a gas da 150 MW, 2 caldaie con recupero di calore ed una turbina a vapore da 80 MW.

Questo vapore viene inviato alla sodiera da dove viene poi distribuito alle varie Unità Produttive.

Appartengono all'impianto elettrolisi 4 caldaie a gasolio dedicate a:

- riscaldamento locali, spogliatoi, uffici direzione dell'UE;
- riscaldamento acque sanitarie;
- riscaldamento locali officina meccanica;
- riscaldamento locali atelier titanio.

Sono inoltre presenti:

- 1 gruppo elettrogeno accoppiato a motore diesel (di emergenza);
- 3 carrelli a nafta.

All'interno dell'Unità Produttiva sono, inoltre, presenti 3 gruppi frigo necessari al processo produttivo e così distribuiti:

- un gruppo frigo utilizzato nella produzione dell'ipoclorito di sodio;
- due gruppi frigo asserviti alla liquefazione del cloro.

3. EMISSIONI

3.1. EMISSIONI IN ATMOSFERA

3.1.1. Stato autorizzativo

Per le emissioni lo stabilimento Solvay Chimica Italia S.p.A. ha ottenuto regolare autorizzazione.

Periodicamente vengono effettuate, da laboratori esterni, controlli analitici sulle emissioni esistenti al fine di monitorare il tenore degli inquinanti principali.

Le emissioni sono generate da diverse fasi del processo produttivo e sono costituite principalmente da cloro ed idrogeno.

3.2. SCARICHI IDRICI

Lo stabilimento è autorizzato allo scarico delle acque reflue industriali derivanti dalle varie Unità Produttive presenti.

L'autorizzazione allo scarico rilasciata dalla provincia di Livorno prevede controlli analitici a piè d'impianto ed allo scarico finale relativi al rispetto dei valori indicati e prescritti nell'autorizzazione stessa; in particolare, la produzione di cloro-soda per elettrolisi dei cloruri rientra tra i cicli produttivi elencati nella tabella 3/A dell'Allegato 5 del D.Lgs. 152/2006.

Come da prescrizione, a piè di impianto verrà realizzato un apposito impianto di trattamento delle acque di processo in modo da ridurre l'emissione di inquinanti nello scarico idrico.

3.3. RIFIUTI

Lo stabilimento Solvay Chimica Italia S.p.A. produce differenti tipologie di rifiuti che vengono opportunamente smaltiti da imprese autorizzate e che vengono stoccati, prima della consegna al trasportatore, in appositi depositi temporanei siti all'interno dell'area dello stabilimento stesso.

La gestione dei rifiuti è effettuata nei tempi e nei modi previsti dal D.Lgs 152/06, mediante la regolare compilazione del registro di carico e scarico rifiuti, dei formulari di trasporto e del MUD.

3.4. EMISSIONI SONORE

La società Solvay Chimica Italia S.p.A., unitamente alla società Innovene Manufacturing Italia del Gruppo BP (British Petroleum), ha presentato al Comune di Rosignano Marittimo il Piano di Risanamento aziendale secondo quanto disposto dall'art.15 della Legge quadro sull'inquinamento acustico 447 del 26 ottobre 1995.

Tale studio, effettuato da tecnico competente in acustica nel Maggio del 2005 e integrato nel Marzo del 2006, ha avuto lo scopo di individuare i livelli sonori presenti nelle aree limitrofe e verificare il rispetto dei limiti vigenti fissati dal Piano di Classificazione Comunale Acustica, approvato con Deliberazione del Consiglio Comunale n°198 del 30 settembre 2004 e

pubblicato sul BURT n°48 del 1° dicembre 2004, indicando gli impianti responsabili delle sorgenti rumorose, la loro ubicazione e caratterizzandone i livelli.

Le campagne di misure si sono articolate in una serie di rilevazioni all'esterno del sito industriale ed all'interno dello stesso. Le misure effettuate all'esterno hanno avuto lo scopo di valutare i livelli in prossimità dei ricettori presenti nei quartieri residenziali mentre il monitoraggio interno ha avuto l'obiettivo di identificare le sorgenti.

Le campagne di monitoraggio sono state effettuate tra il 2002 ed il 2004.

La campagna effettuata nel 2005, approfondimento delle precedenti, è stata condotta per indagare le aree residenziali limitrofe al sito industriale collocate in Classe III; in particolare sono state effettuate prima le misure di breve durata e successivamente quelle di lunga durata per accertare i livelli rilevati.

All'interno dello stabilimento, inoltre, sono state effettuate inoltre alcune misure spot in prossimità delle principali sorgenti di rumore; ciascuna rilevazione spot ha avuto la durata minima indispensabile per permettere al livello equivalente di stabilizzarsi, essendo l'analisi rivolta principalmente all'esame di sorgenti continue e stazionarie, ciò solitamente è avvenuto entro i primi minuti dall'avvio della misura.

All'interno dell'Unità Produttiva sono presenti delle cabine di insonorizzazione a servizio dei gruppi frigo presenti per la liquefazione del cloro.

4. PIANO DI CONTROLLO

All'interno dello stabilimento Solvay Chimica Italia sono implementati i seguenti sistemi di gestione:

- Sistema di Gestione della Qualità;
- Sistema di Gestione Ambientale;
- Sistema di Gestione della Sicurezza.

4.1. REGOLAZIONE E CONTROLLO DELL'IMPIANTO

L'impianto risulta dotato di opportuni sistemi di regolazione e controllo per permetterne il regolare funzionamento ed una più semplice conduzione.

All'interno dell'Unità Produttiva è presente una sala controllo presidiata 24H dove sono presenti blocchi parziali che consentono l'eventuale messa in sicurezza dell'impianto in termini brevissimi. All'interno di questa è presente sia un sistema di controllo DCS riportato a video sia controlli pneumatici di impianto ripostati a quadro.

Tale sala controllo risulta essere, inoltre, pressurizzata ed alimentata, oltre che da due linee elettriche, da un generatore in caso di emergenza.

4.2. MANUTENZIONE DELL'IMPIANTO

L'impianto è sottoposto a periodiche campagne di manutenzione. Tale manutenzione viene effettuata sia preventivamente, durante la regolare marcia, per prevenire eventuali guasti, che a rottura, e quindi in seguito a malfunzionamento di un qualsiasi elemento.

Vengono inoltre eseguiti controlli preventivi sulle apparecchiature di impianto sviluppati secondo un opportuno piano di controllo e sorveglianza.



UNITÀ PRODUTTIVA PEROSSIDATI



1. DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO

L'unità di produzione Perossidati si compone di due impianti: l'impianto per la produzione dell'acqua ossigenata e quello per la produzione di carbonato di sodio perossidrato (percarbonato di sodio).

Fino alla metà del 2000 l'impianto di produzione persali di Rosignano era costituito da una linea di produzione di percarbonato di sodio (PCS) e da una linea di produzione di perborato di sodio (PBS). Nell'anno 2000 la linea di produzione di perborato di sodio è stata modificata e convertita per la produzione di percarbonato di sodio.

Entrambi gli impianti hanno conseguito la certificazione ISO 9001 del Sistema di Gestione della Qualità e la certificazione ISO 14001 del Sistema di Gestione Ambientale, all'interno dei quali sono documentate e formalizzate specifiche procedure che illustrano le modalità di controllo e gestione dei processi di produzione. In particolare, i "manuali operativi degli impianti" elencano e definiscono dettagliatamente le parti degli impianti e le istruzioni operative relative alla loro conduzione, individuando inoltre:

- le reazioni chimiche associate ad ogni processo di produzione;
- i parametri e gli strumenti di controllo delle reazioni;
- le specifiche e le modalità di gestione di ogni prodotto, anche intermedio;
- i documenti di gestione e registrazione;
- la documentazione relativa alla Sicurezza ed all'Ecologia.

1.1. PRODUZIONE ACQUA OSSIGENATA

La produzione di acqua ossigenata si compone delle seguenti fasi:

- idrogenazione (H3) in presenza di catalizzatore al Pd;
- rigenerazione filtri catalizzatore (H1);
- ossidazione con aria (Ac4);
- estrazione con acqua (Ac5);
- depurazione prodotto finito (Ac6);
- concentrazione prodotto finito (H7);
- stoccaggio di acqua ossigenata (Ac6-bis; Ac7-bis);
- rigenerazione alcalina fase organica (Ac8 - H8);
- trattamento effluenti alcalini (DEA)

1.2. PRODUZIONE PERCARBONATO DI SODIO

La produzione di per carbonato di sodio si compone delle seguenti fasi:

- preparazione delle materie prime;
- reazione e precipitazione del PCS cristallino;
- centrifugazione ed essiccamento del PCS;
- rivestimento (coating) e condizionamento del PCS essiccato;
- stoccaggio del prodotto finito (sili e deposito).

1.3. IMPIANTI AUSILIARI ED UTILITIES

I settori ausiliari dell'impianto sono:

- stoccaggio Azoto (H0);
- stoccaggio materie prime: solvesso 150, DIBC, chinone in soluzione Sv150 (Ac9);

1.4. FABBISOGNO MATERIE PRIME

Produzione Acqua Ossigenata

Le materie prime principali necessarie per la produzione sono:

- Idrogeno;
- Solvesso 150;
- Diisobutilcarbinolo;
- Alchilantrachinone;
- Acido nitrico;
- Pirofosfato acido di sodio;
- Soda caustica;
- Catalizzatore al palladio.

Produzione Percarbonato di Sodio

Le materie prime principali necessarie per questa produzione sono:

- Carbonato di Sodio;
- Acqua Ossigenata;
- Cloruro di Sodio;
- Silicato di Sodio;
- Poliacrilato di Sodio;
- Borax.

1.4.1. *Approvvigionamento idrico*

Lo stabilimento di Rosignano preleva la risorsa idrica di varia natura, necessaria alle proprie fabbricazioni e servizi, da differenti fonti, sotterranee e superficiali.

Per le esigenze di processo degli impianti della UP Perossidati non sono previste sezioni di pretrattamento delle acque approvvigionate e le seguenti tipologie vengono utilizzate per gli scopi descritti:

- *Acqua potabile*: approvvigionata dalla UP Sodiera ed utilizzata per i servizi igienici e le docce di sicurezza;
- *Acqua dolce*: utilizzata per lavaggio platee ed apparecchiature e per raffreddamento (Acqua TRG o "greggia");
- *Acqua DEMIN*: prodotta in Sodiera ed utilizzata come acqua industriale di processo;
- *Acqua antincendio*: proveniente dalla rete interna di Stabilimento ed utilizzata per le esercitazioni o le emergenze antincendio.

2. ENERGIA

L'energia elettrica è fornita allo stabilimento attraverso la Rete Nazionale e viene distribuita internamente alle varie Unità Produttive.

La fabbricazione è normalmente alimentata da due fonti indipendenti di energia elettrica in commutazione fra loro; infatti il sistema di distribuzione normalmente utilizzato è il "doppio radiale" con commutazioni automatiche a livello 6kV in grado di rialimentare tutta l'unità di produzione in tempi molto ridotti in caso di mancanza di una delle due fonti di energia.

Tutto il vapore necessario alle attività dello stabilimento viene acquistato dalla ROSEN, che gestisce due centrali termiche:

- una centrale termica alimentata ad olio combustibile e/o ad idrogeno (di produzione Solvay, proveniente dall'impianto UE);
- una centrale per la produzione, per cogenerazione, di energia elettrica, venduta all'ENEL.

3. EMISSIONI

3.1. *EMISSIONI IN ATMOSFERA*

3.1.1. *Stato autorizzativo*

Per le emissioni lo stabilimento Solvay Chimica Italia S.p.A. ha ottenuto regolare autorizzazione.

Periodicamente vengono effettuate, da laboratori esterni, controlli analitici sulle emissioni esistenti al fine di monitorare il tenore degli inquinanti principali.

Le emissioni sono generate da diverse fasi del processo produttivo e sono costituite principalmente da solventi organici volatili, per la produzione di acqua ossigenata e polveri, per la produzione di percarbonato di sodio.

Verrà introdotta inoltre un'unità di essiccazione dell'aria compressa entrante nel circuito di pulizia delle maniche dei filtri depolverizzatori presenti nell'impianto persali.

3.2. SCARICHI IDRICI

Lo stabilimento è autorizzato allo scarico delle acque reflue industriali derivanti dalle varie Unità Produttive presenti.

L'autorizzazione allo scarico rilasciata dalla provincia di Livorno prevede controlli analitici a piè d'impianto ed allo scarico finale relativi al rispetto dei valori indicati e prescritti nell'autorizzazione stessa.

Come da prescrizione, a piè di impianto verrà realizzato un apposito impianto di trattamento delle acque di processo in modo da ridurre l'emissione di inquinanti nello scarico idrico.

3.3. RIFIUTI

Lo stabilimento Solvay Chimica Italia S.p.A. produce differenti tipologie di rifiuti che vengono opportunamente smaltiti da imprese autorizzate e che vengono stoccati, prima della consegna al trasportatore, in appositi depositi temporanei siti all'interno dell'area dello stabilimento stesso.

La gestione dei rifiuti è effettuata nei tempi e nei modi previsti dal D.Lgs 22/97, mediante la regolare compilazione del registro di carico e scarico rifiuti, dei formulari di trasporto e del MUD.

3.4. EMISSIONI SONORE

La società Solvay Chimica Italia S.p.A., unitamente alla società Innovene Manufacturing Italia del Gruppo BP (British Petroleum), ha presentato al Comune di Rosignano Marittimo il Piano di Risanamento aziendale secondo quanto disposto dall'art.15 della Legge quadro sull'inquinamento acustico 447 del 26 ottobre 1995.

Tale studio, effettuato da tecnico competente in acustica nel Maggio del 2005 e integrato nel Marzo del 2006, ha avuto lo scopo di individuare i livelli sonori presenti nelle aree limitrofe e verificare il rispetto dei limiti vigenti fissati dal Piano di Classificazione Comunale Acustica, approvato con Deliberazione del Consiglio Comunale n°198 del 30 settembre 2004 e pubblicato sul BURT n°48 del 1° dicembre 2004, indicando gli impianti responsabili delle sorgenti rumorose, la loro ubicazione e caratterizzandone i livelli.

Le campagne di misure si sono articolate in una serie di rilevazioni all'esterno del sito industriale ed all'interno dello stesso. Le misure effettuate all'esterno hanno avuto lo scopo di valutare i livelli in prossimità dei ricettori presenti nei quartieri residenziali mentre il monitoraggio interno ha avuto l'obiettivo di identificare le sorgenti.

Le campagne di monitoraggio sono state effettuate tra il 2002 ed il 2004.

La campagna effettuata nel 2005, approfondimento delle precedenti, è stata condotta per indagare le aree residenziali limitrofe al sito industriale collocate in Classe III; in particolare

sono state effettuate prima le misure di breve durata e successivamente quelle di lunga durata per accertare i livelli rilevati.

All'interno dello stabilimento, inoltre, sono state effettuate inoltre alcune misure spot in prossimità delle principali sorgenti di rumore; ciascuna rilevazione spot ha avuto la durata minima indispensabile per permettere al livello equivalente di stabilizzarsi, essendo l'analisi rivolta principalmente all'esame di sorgenti continue e stazionarie, ciò solitamente è avvenuto entro i primi minuti dall'avvio della misura.

4. PIANO DI CONTROLLO

All'interno dello stabilimento Solvay Chimica Italia sono implementati i seguenti sistemi di gestione:

- Sistema di Gestione della Qualità;
- Sistema di Gestione Ambientale;
- Sistema di Gestione della Sicurezza.

4.1. REGOLAZIONE E CONTROLLO DELL'IMPIANTO

L'impianto risulta dotato di opportuni sistemi di regolazione e controllo per permetterne il regolare funzionamento ed una più semplice conduzione.

All'interno dell'Unità Produttiva è presente una sala controllo presidiata 24H dove sono presenti blocchi parziali che consentono l'eventuale messa in sicurezza dell'impianto in termini brevissimi. All'interno di questa è presente sia un sistema di controllo DCS riportato a video sia controlli pneumatici di impianto ripostati a quadro.

4.2. MANUTENZIONE DELL'IMPIANTO

L'impianto è sottoposto a periodiche campagne di manutenzione. Tale manutenzione viene effettuata sia preventivamente, durante la regolare marcia, per prevenire eventuali guasti, che a rottura, e quindi in seguito a malfunzionamento di un qualsiasi elemento.

Vengono inoltre eseguiti controlli predittivi sulle apparecchiature di impianto sviluppati secondo un opportuno piano di controllo e sorveglianza.