



**SOLVAY
CHIMICA ITALIA S.p.A.**

ARPAT
DIPART. PROVINCIALE LIVORNO
Via Marradi, 114
57126 LIVORNO LI

GGc-ADL

2 luglio 2008

OGGETTO : Trasmissione documentazione.

Vi trasmettiamo in allegato la proposta di "PIANO DI SMANTELLAMENTO SALA CELLE A MERCURIO" al fine di concordare con ARPAT le operazioni di smantellamento della Sala Elettrolisi con celle a mercurio dell'Unità Produttiva UP-UE dello Stabilimento di Rosignano Solvay, così come richiesto nel Decreto DSA/20005/12003 in data 11 maggio 2005 della competente Direzione del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio.

Nella predisposizione del "PIANO..." succitato, la proponente ha tenuto conto anche delle indicazioni di fonte associativa, sia internazionale (EUROCHLOR) che nazionale (FEDERCHIMICA) ed in particolare dei seguenti documenti, qui trasmessi unitamente al "PIANO...":

- copia (autorizzata) del draft del documento "Guideline for decommissioning of Mercury Chlor-Alkali Plants" (Edition 5, may 2008),
- copia del documento di FEDERCHIMICA "Linee Guida per l'elaborazione del piano degli interventi da effettuare per la dismissione di un impianto cloro-soda con celle di elettrolisi a catodo di mercurio" (novembre 2006).

Restiamo a disposizione per ogni ulteriore chiarimento e collaborazione.

Distinti saluti.

SOLVAY CHIMICA ITALIA S.p.A.



Allegati: c.s.d.

PIANO DI SMANTELLAMENTO SALA CELLE A MERCURIO

INDICE:

INTRODUZIONE

1. LA CONFIGURAZIONE D' INIZIO SMANTELLAMENTO DELLA SALA CELLE MERCURIO DOPO LA FASE DI MESSA IN SICUREZZA
2. L'INTERFACCIAMENTO CON GLI IMPIANTI PRODUTTIVI DELL'UNITA' PRODUTTIVA UE
3. LE OPERAZIONI DI SMANTELLAMENTO
4. LA PRODUZIONE ED IL CONFERIMENTO DEI RIFIUTI
5. LA CONFIGURAZIONE FINALE

ELENCO ALLEGATI:

- allegato n. 1: PROGETTO DI MESSA IN SICUREZZA SALA CELLE 3 DOPO ARRESTO PRODUZIONE.
- allegato n. 2: SCHEMA SCARICHI LIQUIDI UNITA' PRODUTTIVA ELETTROLISI.

Schema di piano di smantellamento Sala 3

La sala celle si configura pertanto attualmente:

- in sicurezza elettrica
- con tutte le celle (ed i relativi disamalgamatori) completamente svuotate e bonificate dei relativi fluidi di processo, lavate e riempite con acqua per assicurarne la corretta conservazione in attesa della demolizione,
- con tutte le tubazioni ed altri apparecchi connessi, vuotati dei liquidi di processo

I quadri anodici sono stati smontati per destinare gli anodi in titanio al reimpiego in altre unità clorosoda del Gruppo Solvay.

2. L'INTERFACCIAMENTO CON GLI IMPIANTI PRODUTTIVI DELL'UNITA' PRODUTTIVA UE

Come già segnalato nella "NUOVA RELAZIONE TECNICA DEI PROCESSI PRODUTTIVI", costituente il documento C 6 della Domanda di Autorizzazione Integrata Ambientale per l'Unità Produttiva Elettrolisi, durante le fasi di post-esercizio e di smantellamento delle apparecchiature della sala celle elettrolisi con celle a catodo di mercurio (Sala n. 3) , permangono i necessari interfacciamenti con gli impianti in produzione , per quanto riguarda le seguenti tematiche ambientali:

- emissioni
- scarichi idrici

Costituirà invece oggetto di specifica trattazione la valutazione dell'impatto acustico delle operazioni di smantellamento.

2.1. ADEGUAMENTI PREVISTI SULLA LINEA DI ASPIRAZIONE SALA 3 (SALA CELLE CON CATODO A MERCURIO)

Sarà mantenuta in esercizio a presidio delle operazioni relative alla messa in sicurezza e bonifica delle apparecchiature della sala celle elettrolisi con celle a catodo di mercurio, per tutto il periodo intercorrente tra l'arresto e il completamento dello smantellamento delle apparecchiature della sala stessa, l'attuale linea di aspirazione, con gli opportuni adeguamenti sinteticamente illustrati qui di seguito.

Infatti, al fine di assicurare l'attività produttiva "mercury free" della nuova produzione cloro con tecnologia a celle a membrana, è stato necessario sostituire il trattamento chimico dei degasaggi della sala celle a mercurio - realizzato nella colonna di debromazione della soluzione di NaCl di alimentazione alle celle - con un trattamento alternativo.

A garanzia della linea di aspirazione della ex sala celle a mercurio è stato quindi installato un impianto di trattamento costituito da un filtro a carbone attivo. Questa installazione sarà temporanea in quanto strettamente legata al periodo di dismissione della ex sala celle a mercurio.

3. LE OPERAZIONI DI SMANTELLAMENTO

Le operazioni di smantellamento sono finalizzate alla completa decontaminazione e dismissione dell'impianto di produzione cloro gassoso mediante celle ad elettrolisi a catodo di mercurio.

I punti chiave dello smantellamento sono rappresentati:

- dal richiamo delle Norme di Sicurezza per l'accesso del Personale e per l'Esecuzione di Lavori all'interno dello Stabilimento di Rosignano, così come previsto da Dlgs. n. 334/1999 e dal Dlgs. N. 81/2008;
- dal piano dei monitoraggi Ambientali e Personali per il controllo dell'esposizione del personale all'agente chimico mercurio, al rumore e alle vibrazioni;
- dal piano delle attività di smontaggio, decontaminazione e demolizione sala celle mercurio.

3.1. ACCESSO E ABILITAZIONE A SVOLGERE LAVORI ALL'INTERNO DELLO STABILIMENTO

L'accesso e lo svolgimento dei LAVORI all'interno dello STABILIMENTO esige il rispetto di alcune procedure e regole di sicurezza, così riassumibili:

- 1- Identificazione personale e loro profilo assistenziale (modulo A) da far pervenire 1 settimana prima dell'accesso in STABILIMENTO;
- 2- Identificazione e verifica dell'idoneità' dei mezzi da utilizzare (modulo B) da far pervenire 1 settimana prima dell'accesso in STABILIMENTO;
- 3- Formazione preventiva.

3.1.1. LA FORMAZIONE E L'INFORMAZIONE PRIMA DELL'INGRESSO NELL'IMPIANTO

Prima di accedere agli IMPIANTI, tutto il personale che opererà all'interno dello STABILIMENTO viene adeguatamente informato e formato sui rischi derivanti dalle sostanze presenti, sulle normative di carattere generale, sull'uso del D.P.I. (Dispositivi di Protezione Individuale), sui Dispositivi di Protezione Collettiva, sul regolamento del traffico interno.

Solo se si supera positivamente un test di verifica di apprendimento si è muniti di cartellino di riconoscimento che consente di accedere allo STABILIMENTO.

Per poter accedere alle aree di fabbricazione, inoltre, è necessario sostenere un corso di formazione sui rischi specifici e sui piani di emergenza e di evacuazione validi per ogni singolo impianto.

Anche questa formazione viene valutata attraverso un test di apprendimento che, se superato, autorizzerà la persona ad operare in quell'area grazie ad un bollino aggiunto al badge personale.

8) Ponteggi

E' assolutamente vietato manomettere o modificare ponteggi esistenti senza autorizzazione scritta di un responsabile dell'U.S.T. o delle varie U.P.

9) Posto di prima medicazione

Le cassette di "Prima Medicazione" ed il relativo materiale necessario sono messi a disposizione:

Sul cantiere dell'APPALTATORE, dalla ditta stessa;
All'interno degli IMPIANTI, dal COMMITTENTE.

10) Servizio Prevenzione e Protezione

E' sempre obbligatorio attenersi alle istruzioni di sicurezza fornite dal Servizio Prevenzione e Protezione, dal personale di sorveglianza del COMMITTENTE (preposti dell'U.S.T. e delle U.P.).

3.1.3 NORMATIVE E PROCEDURE SPECIFICHE DI RIFERIMENTO

- CAPITOLATO DI APPALTO N. 27 "SAFETY RULES" doc. B173803-028-GTC-008;
- PP - 21 HA esecuzione di lavori estranei ai normali cicli di fabbricazione;
- PP - P 21 HB "Lavori a caldo e a freddo";
- PP - P 21 HE "Apertura nei suoli e nelle platee industriali dello stabilimento";
- PP - P 21 HF "Scavi, perforazioni, infissioni in presenza di cavi elettrici e/o tubazioni di processo";
- PP - P 21 HI "Ingresso mezzi motorizzati nelle arce di fabbricazione";
- PP - P 21 HL "Precauzioni contro urti di mezzi mobili pesanti";
- PP - P 21 HM "Viabilità di stabilimento, interruzioni stradali".

Questa documentazione sarà fornita all'Appaltatore su supporto informatico.

3.2 MONITORAGGI AMBIENTALI E PERSONALI

Saranno effettuate sistematicamente delle campagne di monitoraggio su aria ambiente, aria convogliata/ respirata e rumore a cui sono esposti gli operatori di cantiere per quantificare sia il livello di rischio per gli operatori sia gli impatti dell'attività di demolizione sull'ambiente circostante.

I controlli di mercurio in aria ambiente saranno eseguiti con campagne di prelievi in continuo, con durata di 24 ore mediante assorbimento dell'aria su permanganato di potassio oppure con durata di 6-8 ore mediante assorbimento su fiala contenente opcalite (6-12 punti della sala) analogamente a quanto veniva effettuato con la sala celle in funzionamento.

Saranno inoltre eseguiti controlli puntuali mediante apparecchiatura portatile (analizzatori vapori di mercurio tipo "sniffer")

Tali controlli serviranno a valutare immediatamente variazioni di concentrazione di mercurio in aria ambiente .

Schema di piano di smantellamento Sala 3

La separazione fisica delle aree di cantiere rispetto agli impianti in esercizio, sarà realizzata tenendo conto che la maggior fonte di pericolo è rappresentata dalla potenziale emissione di vapori di mercurio. Pertanto l'intera area della sala celle sarà, in misura precauzionale, interdetta al personale di stabilimento non addetto. Solvay Chimica Italia e l'Appaltatore definiranno preventivamente la lista del personale e la procedura di accesso all'area, compresi gli addetti agli analizzatori di processo ubicati al primo piano della sala celle, strumenti che dovranno essere mantenuti in servizio durante tutta l'attività di demolizione.

Le aree saranno segregate secondo le seguenti indicazioni di base:

- 1) Le aree di cantiere saranno recintate con pannelli di rete metallica alti 2 mt e cartellonistica di sicurezza.
 - 2) L'ingresso ai locali del laboratorio adiacenti alla sala lato nord avverrà mediante una varco nella recinzione che delimiterà l'area oggetto dei lavori.
- La dismissione della sala celle prevede le fasi descritte nei seguenti paragrafi:

- 1- **Verifica e messa in sicurezza impianto finalizzata alla dismissione;**
- 2- **Decontaminazione celle e componentistiche collegate;**
- 3- **Procedura per eliminazione guarnizioni amianto;**
- 4- **Gestione aree di lavaggio/decontaminazione;**

3.3.1. VERIFICA E MESSA IN SICUREZZA IMPIANTO FINALIZZATA ALLA DISMISSIONE

Le attività di questa sezione saranno propedeutiche per il buon esito di tutte le operazioni.

3.3.1.1 Sezionamento linee di fluidi di stabilimento ed individuazione im-pianto elettrico

Unitamente al personale Solvay di stabilimento, dovranno essere ricercate ed identificate le linee dei fluidi di stabilimento che non dovranno essere interessate alla dismissione della sala celle. Ogni linea ed eventuale diramazione sarà segnalata a cura e responsabilità dell'Appaltatore con vernice spray di colore "ROSSO" con il significato che non deve essere interessata da alcuna attività. L'Appaltatore assicurerà il mantenimento ed il ripristino di tale colorazione per tutta la durata dei lavori.

Per le linee elettriche dovrà essere verificata l'effettiva messa in sicurezza, mentre si verificherà lo stato di conservazione della parte illuminazione, al fine di garantire l'illuminazione adeguata alle aree operative.

Dovrà essere controllato anche l'impianto di illuminazione di emergenza che dovrà funzionare in caso di mancanza dell'alimentazione principale.

Tutte le canaline elettriche dell'impianto elettrico di illuminazione dovranno essere segnalate a cura dell'Appaltatore mediante vernice spray di colore "ROSSO" al fine di preservarle dalla rimozione. L'Appaltatore assicurerà il mantenimento ed il ripristino di tale colorazione per tutta la durata dei lavori.

Tutte le linee elettriche da demolire dovranno essere identificate contestualmente da Appaltatore e Committente e contrassegnate nei disegni di riferimento.

I passaggi operativi sono dettagliati di seguito:

3.3.2.1 Realizzazione di area confinata atta a isolare n°2 celle in senso orizzontale.

La struttura mobile di confinamento dell'area di bonifica delle celle interesserà due celle alla volta e sarà realizzata con struttura metallica di dimensioni di circa mt 25,00(l) x 5,00(lg) x 2,20(h). Le tamponature, ermetiche ai vapori, saranno in telo di polietilene esterno da 650 gr/mq e telo di polietilene interno a perdere da 100 gr/mq su ciascuna delle 2 celle interessate.

Tale soluzione, assicura la massima garanzia dell'isolamento dell'area dal rimanente ambiente esterno, con un peso minimo, che renderà più sicuri ed agevoli i successivi posizionamenti (a mezzo carroponete), e conseguente impossibilità di fuoriuscite di vapori.

In questo modo vi sarà una doppia parete di confinamento dell'area di lavoro, nella sempre maggiore ricerca della massima sicurezza dell'ambiente di lavoro.

Al termine della decontaminazione delle celle il solo telo interno sarà smaltito. Terminata questa fase lavorativa, la struttura metallica con teloni esterni sarà smontata e trasportata sulle celle adiacenti.

La camera confinata sarà collegata mediante idonee tubazioni all'impianto di trattamento vapori con mercurio; gli estrattori impiegati permetteranno i necessari ricambi d'aria con ventilatori messi a disposizione dall'Appaltatore.

Le operazioni si articoleranno secondo le seguenti fasi:

1. Lavaggio a bassa pressione di tutte le pareti della cella fino alla eliminazione totale del mercurio metallico eventualmente ancora presente e visibile.
2. Sabbatura ad umido della cella, finalizzata a portare a metallo vivo la suola mentre per le sponde verrà eliminata la parte superficiale dell'ebanite contaminata da mercurio. In questa fase verranno prelevati campioni per la verifica dell'accettabilità della concentrazione di mercurio residuo nel ferro/ebanite decontaminato. In particolare verranno prelevati n. 3 campioni da 5 gr di ferro ciascuno per la suola, n. 1 campione per ogni ciascun lato della cella, per un totale di 5 campioni per ogni cella. Le lavorazioni indicate permetteranno di conseguire un adeguato livello di decontaminazione pari ad una quantità residua di mercurio inferiore a 100 mg/kg nel ferro/ebanite.
3. Asportazione della sabbia esausta di sabbatura e confezionamento in fusti della medesima per avvio a smaltimento, secondo modalità richieste dal destinatario finale;
4. Lavaggio a bassa pressione della cella per eliminazione dei residui di sabbatura con invio verso filtro di separazione
5. Fase di attesa del risultato analitico della concentrazione residua;
6. Ad esito positivo (cioè Hg < 100 mg/Kg), si procederà allo smontaggio della camera confinata con eliminazione totale del telo interno (avvio a smaltimento secondo modalità richieste dal destinatario finale). Qualora il risultato non fosse raggiunto si ripeteranno le operazioni previste dal precedente punto 2.
7. Montaggio della struttura (n.2 teli in polietilene da 400gr/mq) posizionata al disotto della base delle celle, comprendente sponde e testate, per il recupero delle acque mercuriali di lavaggio relative alle operazioni 8, 9, 10 e loro convogliamento con tubo flessibile al sistema di raccolta degli effluenti della UP UE, previo passaggio nel sistema di filtrazione predisposto.
8. Smontaggio delle sponde e delle testate della cella

Esterno camera confinata (tutte le aree interne alla sala celle o comunque attività a contatto di materiali contaminati da Hg)

Doppia tuta in tyveck dotata di cappuccio, stivali in gomma antinfortunistici, guanti, semimaschera con filtro specifico per il mercurio

Procedure comportamentali

L'abbigliamento utilizzato durante l'orario di lavoro sarà solo quello fornito dalla ditta.

Al termine di ogni frazione lavorativa la tuta esterna sarà smaltita e sostituita dalla tuta secondaria

3.3.2.3. Predisposizione di struttura (cabina di lavaggio e scarico grafite) con collegamento all'impianto di trattamento vapori contaminati da mercurio

Sarà realizzata una struttura indipendente di dimensioni tali da poter movimentare anche pezzi di volumetria importante. La struttura mobile sarà costituita da un traliccio metallico con tamponature costituite da doppio telo di polietilene ermetico ai vapori; tale struttura sarà collegata al sistema di trattamento della UP UE ed i ricambi d'aria necessari saranno assicurati da opportuno VTL messo a disposizione dall'Appaltatore.

All'interno della struttura saranno eseguiti i lavaggi particolari ed il trattamento dei disamalgamatori che consisterà in una fase di svuotamento con confezionamento in fusti della grafite contaminata, un primo lavaggio a bassa pressione, il taglio a freddo del cilindro e la successiva sabbiatura ad umido.

La struttura disporrà di un ingresso/uscita per il personale con sistema a chuse d'aria. Le strutture fungeranno da convogliatore per i vapori/aerosol contaminati da mercurio che poi saranno trasferiti all'impianto centralizzato della UP UE.

Tutte le attività di sabbiatura ad umido o taglio di specifiche parti, saranno eseguite all'interno della suddetta struttura.

L'eventuale mercurio recuperato sarà trasferito in appositi contenitori ed affidato alla gestione della Committente.

3.3.2.4 Predisposizione scarico reflui di lavaggio e svuotamento celle: idrosabbiatura delle superfici interne

La decontaminazione della sala celle inizierà dal piano secondo, in particolare dalla cella centrale (CLL 312). Successivamente si decontaminerà anche la corrispondente cella al piano primo (CLL 338).

Al fine di realizzare un passaggio dei materiali lavati fino all'area di decontaminazione, verranno smantellate le prime due celle partendo da quella al primo piano (CLL 338) e poi quella al secondo piano (CLL 312).

L'apertura del passaggio in zona centrale rappresenta il baricentro delle attività di trasferimento a terra; infatti si dovrà operare partendo dagli estremi opposti (est-ovest) della sala celle del secondo piano in direzione del corridoio di discesa creato.

A terra le movimentazioni verranno eseguite con carrelli elevatori: i materiali, idrolavati e sigillati con polietilene (oppure immersi in acqua) verranno depositati all'interno della zona di decontaminazione.

La fase di decontaminazione da mercurio inizierà dopo aver posizionato la cabina di lavaggio mobile, svuotato dal contenuto di acqua la cella ed aver deviato lo scarico della

Schema di piano di smantellamento Sala 3

- **Componenti in vetroresina/mat. Piastico:** le superfici saranno lavate mediante idrogetto a bassa pressione. Qualora non tutte le sezioni fossero raggiungibili con la lancia a bassa pressione, verrà eseguito un taglio a freddo mediante roditrice per poi procedere al completo lavaggio del componente. Dopo l'idrolavaggio, sarà prelevato un campione del materiale bonificato ed avviato ad analisi per verificare lo stato di contaminazione da mercurio. Qualora l'esito risultasse negativo, si passerà allo stadio finale di decontaminazione a freddo mediante immersione in soluzione con ipoclorito.

Durante lo svolgimento delle attività di bonifica delle celle verranno sempre osservate le seguenti prescrizioni:

a) Operazioni di taglio al plasma/ossipropanico.

Premesso che è vietato effettuare operazioni di saldatura o taglio nelle seguenti condizioni:

- su recipienti o tubi chiusi,
- su recipienti e tubi aperti che contengano materie le quali sotto l'azione del calore possano dar luogo a reazioni pericolose,
- su recipienti che non siano sufficientemente ventilati.

Per soddisfare dette condizioni bisognerà aprire il recipiente chiuso con l'asportazione del contenuto o con l'uso di gas inerti. Tutte queste operazioni dovranno essere condotte con la sorveglianza dell'Operation Manager dell'Appaltatore ed effettuate solo in sua presenza.

b) Vista la presenza di contaminazione mercuriale, il taglio a caldo sarà eseguito sempre in aspirazione puntuale. Tale emissione sarà abbattuta nell'impianto di trattamento vapori contaminati da mercurio.

Gli impianti al plasma utilizzati, devono essere tenuti distanti dalla zona di taglio ed essere opportunamente ancorati al fine di evitare la caduta accidentale. Durante queste attività saranno sempre osservate le prescrizioni interne di Stabilimento.

I componenti dovranno essere ridotti a dimensioni compatibili per la movimentazione con gli apparecchi di sollevamento disponibili.

3.3.2.6. SINTESI OPERATIVA della decontaminazione sala celle

- prima di ogni intervento verranno nuovamente eseguite le analisi di esplosività all'interno delle zone confinate a cura del Fornitore;
- verranno sezionati sul posto tutti i polmoni/serbatoi di accumulo e trasportati a terra;
- le acque reflue contenute nelle celle, verranno scaricate nella rete effluenti previo passaggio su sedimentatore.
- verranno posizionate le cabine di lavaggio mobili sulle singole celle, collegate all'impianto di trattamento dei vapori.
- All'interno della cabina di lavaggio mobile si eseguirà la sabbiatura a umido di tutte le superfici per eliminare i residui ed il primo strato di materiale maggiormente contaminato da mercurio;
- I componenti delle celle saranno ridotti a dimensioni bocca forno o camionabili, sarà prelevato un campione per eseguire l'analisi e verificare la contaminazione. I componenti saranno sigillati con polietilene e trasportati all'area di lavaggio/decontaminazione;
- L'ebanite, ove presente, sarà rimossa con tecnica a percussione;

Schema di piano di smantellamento Sala 3

- Lana di roccia
- Materiali contenenti amianto (guarnizioni)

Nell'ambito dell'intervento saranno gestiti in modo controllato i flussi delle seguenti acque reflue:

- acque meteoriche drenate sulle aree di gestione dei rifiuti (aree impianto ed aree di deposito),
- acque di lavaggio, ivi comprese le soluzioni acquose a basso tenore di ipoclorito.

che per l'origine e le loro caratteristiche chimico-fisiche, possono essere inviate all'impianto di trattamento della Committente.

Ove necessario, sarà previsto preventivo passaggio nel Filtro messo a disposizione dall'Appaltatore.

4. LA PRODUZIONE ED IL CONFERIMENTO DEI RIFIUTI

Le attività di smantellamento sono condotte al fine di :

- ridurre la produzione di rifiuti
- ridurre la pericolosità dei rifiuti
- indirizzare prioritariamente i rifiuti al recupero di materia

Un ruolo essenziale è quindi svolto dalla metodologia di caratterizzazione e classificazione dei rifiuti che viene descritta qui di seguito.

4.1. CARATTERIZZAZIONE E CLASSIFICAZIONE DEI RIFIUTI PRODOTTI E DEI MATERIALI DA INVIARE AL RECUPERO

E' indispensabile effettuare una caratterizzazione puntuale in corso d'opera dei diversi flussi di materiale che derivano dall'attività di demolizione e delle diverse operazioni effettuate.

Per questo motivo sarà predisposto un piano di caratterizzazione esteso a tutte le tipologie di materiali movimentate all'interno dell'area, e riconducibili a:

- rifiuti da smaltire tal quali, ad es. grafite, sabbia e fanghi contaminati da Hg,
- materiali decontaminati prima del loro invio verso i recuperi idonei.

4.1.1. Modalità di campionamento

Le modalità di campionamento ed i protocolli analitici per le diverse tipologie di materiali derivanti dallo smantellamento saranno descritte specificatamente nel seguito.

Al fine di garantire il controllo e la qualità delle operazioni di caratterizzazione, le attività di campionamento saranno gestite in accordo ad uno specifico Piano di Controllo Qualità, predisposto dall'Appaltatore ed approvato dalla Committente, piano finalizzato ad assicurare la rintracciabilità dei campioni dal prelievo in cantiere, alla successiva consegna al laboratorio ed infine alla gestione ed archiviazione dei certificati d'analisi emessi dai laboratori esterni utilizzati.

Di seguito si riporta una sintesi dei punti che saranno considerati nella stesura del Piano di Controllo Qualità:

- ✓ 3. se la concentrazione rilevata è inferiore al limite di accettabilità tutto il materiale si considera decontaminato, in caso contrario si ripete il ciclo di decapaggio in vista di una successiva verifica fino ad ottenere i limiti previsti per l'invio a recupero.

4.2.2 Rifiuti non pericolosi destinati allo smaltimento

Si tratta dei rifiuti individuati con i seguenti codici:

- 170504 smaltimento in discarica in Italia
- 170904 smaltimento in discarica in Italia
-

4.2.3 Rifiuti pericolosi destinati allo smaltimento

Si tratta dei rifiuti individuati con i seguenti codici:

- 060404* destinazione Miniera Germania Operazione D 1
- 060502* destinazione Miniera Germania Operazione D 1
- 120116* destinazione Miniera Germania Operazione D 1
- 170106* destinazione Miniera Germania Operazione D 1
- 170204* (PM: ebanite, plastica e legno con mercurio) destinazione inceneritore o Miniera Germania
- 170409* rifiuti metallici con mercurio destinazione Miniera Germania Operazione D 1
- 170503* terra da rimozione con mercurio destinazione Miniera Germania Operazione D 1
- 170601*/170605* destinazione discarica in Italia
- 170603* lana di roccia destinazione Miniera Germania Operazione D 1
- 170901* destinazione Miniera Germania Operazione D 1

I rifiuti saranno imballati conformemente alle modalità previste dal sito di destinazione finale e conservati per lotti omogenei in condizioni controllate nell'area dedicata; da qui i rifiuti saranno avviati a smaltimento previa approvazione della Committente.

Le unità di imballaggio saranno identificate con un numero progressivo per codice C.E.R.

Ogni lotto sarà caratterizzato tramite un opportuno campionamento rispondente alle metodiche ufficiali predisposte da APAT, eseguito a cura di personale specializzato del Laboratorio di Analisi.

Ciascun campione sarà diviso in tre aliquote, destinate rispettivamente a:

- laboratorio incaricato dal Fornitore per le indagini analitiche di caratterizzazione e classificazione del lotto,
- Servizio Ecologia-Sicurezza-SPES Solvay, per proprio archivio,
- archivio di cantiere, a disposizione degli Enti di controllo, reso disponibile fino alla fine dei lavori e comunque sino al rientro della quarta copia del Formulario o della Certificazione di avvenuto smaltimento in caso di trasferimento transfrontaliero.

4.3 SISTEMA DI GESTIONE AZIENDALE DEL FORNITORE E TRACCIABILITÀ DEI RIFIUTI

L'Appaltatore tramite il proprio sistema di gestione aziendale e la sensibilizzazione di ciascun collaboratore si impegna a garantire la migliore gestione dei rifiuti e la rintracciabilità degli stessi, a partire dalla caratterizzazione preliminare, fino alla destinazione finale, passando per le diverse attività lavorative, quali

Schema di piano di smantellamento Sala 3

processo produttivo, in quanto vi resta ubicata un'installazione strategica quale la sala controllo (e la relativa Sala Tecnica) dell'intera Unità Produttiva UE.

Al piano terra resterà inoltre in servizio una cabina elettrica che alimenta le utenze locali ancora necessarie per il processo produttivo ed il gruppo frigo necessario per il trattamento della linea cloro gas.

Inoltre al primo piano resteranno installate, sia la cabina degli analizzatori di processo della Unità Produttiva che la cabina elettrica che alimenta , sia la sala tecnica che ulteriori utenze necessarie per il funzionamento della Unità Produttiva .

Resterano ugualmente in servizio e collegate all'impianto di demercurizzazione degli effluenti liquidi, le esistenti tubazioni di raccolta acque.

Il tetto in eternit resta assoggettato alle procedure di stabilimento relative al monitoraggio ed allo smobilizzo programmato dei manufatti contenenti amianto presenti in Stabilimento.

2) SICUREZZA DEL PERSONALE - PROTEZIONE AMBIENTALE

Tutte le operazioni saranno organizzate in modo da garantire il non diffondersi nell'ambiente di sostanze liquide o vapori/gas.

Il personale incaricato ha un'esperienza consolidata nel settore della manutenzione e della attività di messa in sicurezza delle celle elettrolitiche e sarà dotato di tutti gli idonei mezzi di protezione di volta in volta necessari.

Inoltre sarà utilizzato personale di ditte appaltatrici per sistematiche e continue pulizie dell'impianto, in modo da garantire costantemente un elevato grado di pulizia del settore durante tutte le attività prese in esame.

Al fine di tenere sotto controllo e valutare il rischio di un'eventuale esposizione ai vapori di mercurio metallico, saranno eseguiti controlli in aria ambiente e monitoraggi biologici sul personale.

Durante le operazioni ritenute a maggior rischio di esposizione, il personale indosserà gli adeguati mezzi di protezione

Le attività/operazioni saranno oggetto di specifiche istruzioni operative a cui il personale dovrà rigorosamente attenersi.

Dette procedure/istruzioni, già inserite nel manuale qualità dell'UP, saranno a disposizione degli organi di controllo

3) OGGETTO DELLA MESSA IN SICUREZZA

I fluidi che saranno trattati nel corso delle operazioni sono:

- | | |
|------|--------------------------|
| 3.1) | Salamoia acida |
| 3.2) | Soda caustica - Idrogeno |
| 3.3) | Cloro |
| 3.4) | Mercurio |

3.1) SALAMOIA ACIDA

Si tratta di una soluzione acquosa satura di cloruro di sodio a pH 2,5.

PRÉPARAZIONE ALLO SCARICO DELLA FASE LIQUIDA

Prima di scaricare la soda caustica, occorre eliminare l'idrogeno dalla parte alta delle pile. La geometria delle pile è concepita per permettere la separazione tra la fase liquida (soda caustica) e la fase gassosa (idrogeno) nelle condizioni normali di funzionamento.

A questo scopo è utilizzato un gas inerte, l'azoto, che viene fatto gorgogliare nella pila dal basso verso l'alto. Il gas in uscita arriverà, tramite il collettore generale idrogeno uscita sala celle, al settore compressione idrogeno attraversando il filtro a carbone attivo per la demercurizzazione. La bonifica con azoto terminerà quando l'analisi del gas in uscita indicherà l'assenza di possibile formazione di miscele esplosive.

METODO DI MESSA IN SICUREZZA

La soda caustica sarà quindi scaricata ed il fluido sarà rimpiazzato da acqua demineralizzata utilizzando le stesse tubazioni di servizio. Sarà quindi assicurato un lavaggio con acqua demineralizzata fino a pH 9 in modo da non avere più formazione eventuale d'idrogeno.

Il liquido di lavaggio che esce dai riduttori delle pile tramite l'apposito collettore di uscita della soda caustica è inviato in due serbatoi posti al piano terra della sala celle. Da qui sarà ripreso da due pompe centrifughe verso la stazione di filtrazione a carbone attivo per l'eliminazione del mercurio. Il fluido demercurizzato sarà poi inviato ad un serbatoio di stoccaggio ed utilizzato per i consumi interni del reparto.

Gli apparecchi privi di liquidi alcalini e d'idrogeno saranno scaricati dal basso utilizzando le stesse metodologie che saranno utilizzate per il recupero del mercurio.

Durante tutte le fasi di riempimento, scarico e lavaggio, gli apparecchi saranno sempre in aspirazione verso la rete di trattamento dei degasaggi.

A questo punto i riduttori saranno approntati per le operazioni successive in base a quanto scritto nelle specifiche istruzioni in uso nel reparto.

3.3) CLORO

Cloro: miscela di cloro e aria mediamente in proporzione di 90% di cloro e 10% aria.

CONDIZIONI DELL' IMPIANTO ALL'ARRESTO DELLA PRODUZIONE

Alla fermata dell'elettrolisi le celle, le tubazioni ed i collettori cloro rimangono in ambiente di cloro in depressione come lo erano nelle condizioni normali di marcia.

Schema di piano di smantellamento Sala 3

il mercurio sarà tolto dai vari comparti del sistema cella-pila agendo secondo passaggi ben distinti e con una sequenza da rispettare, comunque sempre per gravità.

Inizialmente si procede alla vuotatura della pila stessa che è il punto più basso. Poi si deve far defluire il mercurio confinato in punti più alti del sistema dalla presenza di sbarramenti atti a determinare le guardie idrauliche di cui sopra, nel punto più basso. Per far questo è necessario fare uso di una pompa centrifuga a immersione in modo da trasferire il mercurio dalla guardia idraulica cella-pila al fondo pila e dal fondo cassapompa al fondo pila.

Le operazioni sopra descritte che avverranno in circuito chiuso o, dove ci può essere potenziale contatto con l'esterno, sotto aspirazione, consentiranno di minimizzare le emissioni nell'ambiente.

ASPETTI LOGISTICI

I contenitori di mercurio, non appena riempiti, saranno chiusi ermeticamente per evitare versamenti, immagazzinati temporaneamente in un'area ben determinata e segnalata sulla pavimentazione del piano terra della sala celle e gestiti secondo accordi internazionali stipulati da EUROCHLOR.

I trasporti saranno organizzati in modo tale da far coincidere il ricevimento di un sufficiente numero di contenitori vuoti e la spedizione dei contenitori pieni, in modo da non interrompere l'attività di vuotatura.

4) LAVAGGI CIRCUITI MERCURIALI

Ultimato lo scarico del mercurio, saranno eseguiti dei lavaggi mediante circolazione forzata d'acqua demineralizzata e, se necessario con aggiunta di ipoclorito di sodio, in modo da completare l'operazione di eliminazione di sostanze pericolose sia della cella sia del riduttore.

4.1) INDICAZIONI GENERALI

Per poter realizzare correttamente le operazioni di lavaggio saranno realizzati dei collegamenti nei vari punti degli apparecchi nei quali, data la geometria dell'impianto e la fluidodinamica, il lavaggio stesso potrebbe essere carente.

Per realizzare i detti collegamenti sarà necessario smontare piccoli tratti di tubazione o piccole parti degli apparecchi stessi. Tutte le operazioni di smontaggio di questi piccoli componenti, saranno realizzate in modo da evitare situazioni di perdite accidentali di prodotto.

La circolazione dell'acqua demineralizzata sarà garantita attraverso tubazioni e pompe utilizzate e collegate alla cella o pila nel suo normale funzionamento. Le

ALLEGATO 13

CLORO

ANODI TITANIO

CATODO MERCURIO

MERCURIO 50 l/min

(L)

POMPA MERCURIO

SALAMOIA
3 m³/h
T=70° C

SALAMOIA
T=80° C

NaOH 50%
SODA CAUSTICA
0,4 m³/h
T=110° C

NaHg

IDROGENO
H₂

0.8 Kg/h

0.3 m³/h

ACQUA
DEMIN.

SOLVAY & Cie
Societa' Anonima

Questo disegno e' di nostra proprieta' - divra' essere ritirato dopo l'uso.
Senza nostra autorizzazione non puo' essere riprodotto ne' comunicato a terzi.

ROSIGNANO	
Classifica	: Codice
SG	: 14.
IC	: 10.
STUDIO DI SICUREZZA MERCURIO	

Modifiche (n. d'ord.)	. I II III . . .	Disegnato	PIROGECCO	Scade	///
Numero	AGGIORN.	AGGIORN.	AGGIORN.	Verificato			
Data	15/07/91	28/06/92	29/06/93	Data	11/04/91		
Segno	PROGECO	CAROTTI	CMP	Filo	002CCL92		
. . . . SETTORE SALA CELLE UNITA' 1				R.	31247	(III)	
					2		



FEDERCHIMICA
CONFINDUSTRIA

ASSOBASE

Associazione Nazionale chimica di base

**LINEE GUIDA
PER L'ELABORAZIONE DEL PIANO
DEGLI INTERVENTI DA EFFETTUARE
PER LA DISMISSIONE DI UN IMPIANTO
CLORO-SODA CON CELLE DI
ELETTROLISI A CATODO DI
MERCURIO**

novembre 2006

INDICE

1 – INTRODUZIONE

2 – PIANIFICAZIONE DEGLI INTERVENTI

3 – REALIZZAZIONE DEL PIANO

3.1. Struttura Organizzativa

3.2. Infrastrutture ambientali e normative

3.3. Controlli ambientali e sanitari

3.4. Bonifica preliminare

3.5. Bonifica generale dell'impianto

3.6. Operazioni di dismissione

3.6.1. Smontaggio/smantellamento impianto

3.6.2. Recupero e trattamento del materiale

3.6.3. Bonifica dei fabbricati

4 – TRASPORTO E STOCCAGGIO DEI MATERIALI

5 – DISCARICA

6 – METODOLOGIE ANALITICHE

6.1. Generalità

6.2. Campionamento

6.3. Analisi

ALLEGATO 1

1. INTRODUZIONE

Quando un'azienda decide la cessazione delle attività di un impianto industriale deve darne notizia alle Autorità.

L'azienda predisporrà il piano degli interventi che intende effettuare per realizzarne la dismissione in linea con le indicazioni contenute nel presente documento.

Attualmente, in Italia, ci sono 5 impianti per la produzione di cloro che usano la tecnologia ad amalgama di mercurio. Un accordo volontario stipulato tra i maggiori produttori europei indica il 2020 come data entro la quale dovranno essere fermati gli impianti con tecnologia a mercurio.

Negli ultimi anni, in Europa ed in Italia, sono stati fermati e smantellati numerosi impianti cloro-soda a mercurio in parte riconvertiti con tecnologia a membrana.

I produttori di cloro europei, nello spirito di collaborazione che caratterizza la loro organizzazione Euro Chlor, hanno messo in comune l'esperienza maturata in queste operazioni di dismissione o di conversione della tecnologia.

Sulla base delle esperienze acquisite in Italia o in Europa, le aziende, nel corso delle attività di dismissione degli impianti a mercurio, opereranno secondo le corrette modalità nel rispetto delle regole di igiene e di sicurezza del personale e per la salvaguardia dell'ambiente.

2. PIANIFICAZIONE DEGLI INTERVENTI

Utilizzando le esperienze disponibili, tra le quali anche quelle relative alle più recenti fermate di alcuni impianti italiani, verrà prodotto un piano operativo che esaminerà i problemi derivanti dalle operazioni di smontaggio delle apparecchiature della sala celle ed i cicli collegati, sia nel caso della fermata definitiva di un impianto sia nel caso di una sua riconversione con tecnologia a membrana.

In ambedue i casi citati, dovranno essere smontate le apparecchiature e, conseguentemente, una grossa quantità di materiale contaminato da mercurio dovrà essere opportunamente bonificato, prima dello smontaggio, e recuperato o messo a discarica, secondo quanto previsto dalla normativa vigente.

Verranno presi in considerazione i criteri ed i metodi a cui riferirsi nelle operazioni che vanno dalla fermata definitiva dell'impianto, alla bonifica, allo smontaggio e demolizione di apparecchi e circuiti e all'invio alla destinazione più idonea dei materiali provenienti dallo smantellamento.

Il criterio del piano è quello di effettuare la dismissione dell'impianto con interventi razionali tali da consentire:

- La salvaguardia della salute delle persone;
- La protezione dell'ambiente;
- Il recupero dei materiali;
- Eventuale riutilizzo dei fabbricati.

3. REALIZZAZIONE DEL PIANO

3.1. Struttura Organizzativa

Per l'esecuzione dei lavori sarà organizzata una struttura "ad hoc" multidisciplinare nella quale dovrà essere presente, fra gli altri, personale esperto nella conduzione/manutenzione di impianti cloro con celle a catodo di mercurio.

Questa struttura sarà responsabile della realizzazione del piano e si potrà avvalere dell'impiego di personale di imprese esterne qualificate che interverranno nel corso della realizzazione del piano, quando richiesto, in funzione della loro specializzazione.

3.2. Infrastrutture ambientali e normative

Durante tutte le operazioni di dismissione dovranno essere mantenuti attivi tutti i presidi ambientali necessari.

I reflui liquidi acquosi provenienti dalla bonifica delle parti di impianto contenenti mercurio (lavaggi o trattamenti specifici di apparecchiature e materiali) saranno inviati all'impianto di demercurizzazione degli effluenti liquidi.

Verranno messi in atto tutti quegli accorgimenti utili per la protezione degli operatori dai vapori di mercurio che eventualmente si possono liberare in alcune fasi del lavoro.

Per tutta la durata del piano, e cioè fino al completamento delle operazioni di dismissione, dovranno essere rispettati i limiti fissati dalle normative di legge.

Le leggi nazionali a cui in modo particolare si deve fare riferimento sono:

- DLgs 152/06 (Testo Unico Ambientale);
- DLgs 626/94 e s.m.i (Salute dei lavoratori);
- DL 494/96 e s.m.i. (Sicurezza Cantieri Edili).

3.3. Igiene del lavoro

Tutto il personale, coinvolto negli interventi sull'impianto ed, in particolar modo, quello operante in sala celle, dovrà essere preventivamente reso edotto dei rischi relativi e formato sulle misure di igiene che devono essere adottate.

Durante tutto il periodo dei lavori, i responsabili del piano verificheranno che il personale osservi le misure di prevenzione e protezione previste.

Il personale sarà soggetto ai controlli sanitari specifici per il rischio di esposizione al mercurio, e la periodicità di tali controlli sarà stabilita dal medico competente o con lui concordata.

Verranno preventivamente esclusi dalla operatività nelle zone a rischio di mercurio quegli operatori societari o di impresa che, a giudizio del medico competente, presentino una non idoneità alla mansione.

Per quanto riguarda i limiti di esposizione negli ambienti di lavoro si farà riferimento ai valori adottati, in materia, dagli organismi comunitari e/o internazionali.

Il mercurio in ambiente verrà determinato con le stesse metodologie di campionamento ed analisi utilizzate con l'impianto in esercizio con frequenza tendenzialmente intensificata e comunque in funzione di operazioni particolari e dei risultati ottenuti in termine di controlli sanitari.

3.4 Bonifica preliminare

Alla fermata definitiva dell'impianto, il personale incaricato effettuerà le operazioni qui di seguito elencate:

- Lavaggio delle celle e dei decompositori;
- Scarico del mercurio dalle celle e dai decompositori;
- Scarico del mercurio dai circuiti secondari;
- Drenaggio dei fluidi di processo da tutti i circuiti dell'impianto;
- Lavaggio con acqua di tutti i circuiti;
- Isolamento/sezionamento di circuiti e apparecchiature;
- Messa in sicurezza elettrica;
- Smontaggio degli anodi.

Per quanto riguarda la destinazione del mercurio, derivante dalla fermata degli impianti cloro ad amalgama, secondo il "Voluntary Commitment" siglato dai maggiori produttori europei ed italiani dovrà essere in alternativa:

- inviato alle miniere di Almaden (Spagna);
- inviato ad altri produttori di cloro operanti all'interno dell'Unione europea.

Dal luglio 2011, data in cui si prevede che entrerà in vigore il bando delle esportazioni di mercurio verso i Paesi extra comunitari, il mercurio derivante dalla dismissione di impianti cloro-alkali e non utilizzato all'interno della Unione europea per la produzione di cloro, dovrà essere inviato ad uno stoccaggio appositamente autorizzato.

I contenitori utilizzati dovranno essere adatti per il trasporto intermodale a lunghe distanze e per stoccaggi di lunga durata.

Per il trasporto valgono le regole stabilite nell'accordo ADR in vigore.

Al termine delle descritte operazioni, l'impianto si troverà in condizioni di sicurezza e si potrà procedere alle fasi successive.

3.5 Bonifica generale dell'impianto

Prima di procedere allo smontaggio dei circuiti e degli apparecchi, è necessario che vengano effettuate le operazioni di bonifica generale finalizzate a creare le condizioni igieniche e di sicurezza idonee per il personale che deve intervenire nelle operazioni di demolizione.

In tal senso verranno verificate quelle parti di impianto che si presume siano state contaminate da mercurio.

Le fasi di verifica, di pulizia e decontaminazione saranno sotto il controllo di personale esperto nella conduzione dell'impianto o di ditte specializzate per questo tipo di lavoro.

L'acqua utilizzata per i lavaggi durante le suddette attività sarà inviata all'impianto di demercurizzazione degli effluenti liquidi.

3.6 Operazioni di dismissione

Le operazioni del piano saranno effettuate secondo la sequenza:

- Smontaggio/smantellamento dell'impianto;
- Recupero, trattamento e smaltimento del materiale derivato dallo smantellamento;
- Smaltimento del materiale recuperato dalle unità ecologiche.

3.6.1. Smontaggio dell'impianto

Le operazioni di smontaggio/demolizione per il recupero dei materiali e lo smaltimento dei residui, verranno effettuate gradualmente, in funzione del programma stabilito.

Nei limiti del possibile, il criterio che sarà adottato nella esecuzione degli interventi sarà quello di procedere allo smontaggio ed alla demolizione di quelle parti dell'impianto che generano materiali a cui sarà possibile dare una destinazione definitiva (riutilizzo, vendita, smaltimento).

I materiali provenienti dallo smontaggio sono, per la maggior parte, gli stessi che vengono trattati durante le normali operazioni con l'impianto in marcia con la differenza che le quantità da trattare sono maggiori.

3.6.2. Recupero e trattamento del materiale

Il materiale derivante dalle operazioni di smontaggio/demolizione deve essere preventivamente suddiviso in due categorie:

- Materiali che sono stati a contatto con il mercurio o con fluidi di processo contaminati da mercurio;
- Altri materiali esenti da mercurio.

I materiali non inquinati, una volta smontati, verranno posizionati in un'area opportunamente evidenziata sulla planimetria allegata al piano, attrezzata per il loro lavaggio e stazionamento in attesa del loro invio alla destinazione più idonea per eventuale riutilizzo delle apparecchiature, recupero del materiale o smaltimento in discarica.

I materiali inquinati da mercurio, una volta smontati, verranno trasportati in apposita area, debitamente indicata sulla planimetria allegata al piano, attrezzata per il lavaggio ed altre operazioni di decontaminazione da mercurio e collegata alla rete di raccolta acque da inviare all'impianto di trattamento reflui.

Temporaneamente è possibile utilizzare anche una parte di sala celle che, oltre ad avere un pavimento impermeabile, è collegata all'impianto di trattamento effluenti liquidi ed attrezzata per il recupero del mercurio metallico.

Obiettivo della decontaminazione è quello di ottenere il massimo recupero dei materiali.

3.6.3. Bonifica dei fabbricati

Completata la rimozione di tutte le apparecchiature prima dell'eventuale riutilizzo dei fabbricati per altre attività, si dovrà operare una decontaminazione degli stessi adeguata all'utilizzo previsto.

4. TRASPORTO E STOCCAGGIO DEI MATERIALI

I componenti delle celle ed in generale tutti quei materiali che possono rilasciare mercurio verranno rimossi con procedure ben definite usando contenitori appositi adatti ad evitare perdite nell'ambiente.

Verranno quindi trasportati con mezzi idonei nelle aree di stoccaggio adibite ai materiali inquinati opportunamente attrezzate per evitare la dispersione dell'inquinante e collegate al sistema di trattamento degli effluenti acquosi.

Potranno essere utilizzati come stoccaggio locale anche cassoni carrabili o movimentabili con fork-lift purchè a tenuta stagna, mentre per alcuni materiali possono essere utilizzati sacconi di plastica opportunamente etichettati per identificare il contenuto e la provenienza dei materiali.

I requisiti di legge per l'etichettatura dei rifiuti sono indicati nel DLgs 152/06.

5. DISCARICA

La quantità e le tipologie dei materiali da inviare a discarica saranno valutate già in fase di pianificazione dell'intervento, le modalità di spedizione e la scelta della discarica verranno stabilite di volta in volta in funzione delle analisi eseguite.

Facendo riferimento al DLgs 152/06 ed in particolare alla codifica dei rifiuti europea (C.E.R. 2002) è generalmente stabilito che tutto il materiale contenente mercurio proveniente da un impianto di cloro-alcali venga classificato con il codice 060404* mentre quello da demolizione contaminato con i codici 170901*, 170903*, 170409*.

Per gli eventuali rifiuti derivanti dai trattamenti sono considerati i codici della classe 19 e, per i rifiuti da demolizione non contaminati, i codici 170904 e 170405.

Le discariche devono avere tutti i requisiti di legge e le autorizzazioni adeguate alle caratteristiche del rifiuto.

I trasportatori devono essere in possesso della autorizzazione al trasporto dei rifiuti pericolosi e/o non pericolosi, la targa dei mezzi utilizzati deve essere riportata sulla autorizzazione.

Per la definizione del tipo di discarica in cui smaltire i rifiuti, vanno eseguiti idonei test analitici.

Nella tabella, in Allegato 1, vengono riportati i limiti di contenuto di mercurio utilizzati in funzione della disciplina autorizzativa a cui fanno riferimento.

E' comunque indispensabile integrare il controllo dei materiali con la ricerca di tutti i contaminanti potenzialmente presenti.

Si dovrà prestare particolare attenzione ed operare secondo le normative previste nel caso di presenza di materiali contenenti amianto.

6. ANALISI DEL CONTENUTO DI MERCURIO

6.1. Generalità

Quando si procede allo smantellamento di un impianto a mercurio, si devono gestire vari tipi di materiali, la maggior parte sono inorganici come metalli, mattoni e cemento, ma vi sono anche materiali organici come le plastiche, gomme e legno.

Questi materiali possono essere variamente inquinati da mercurio a partire da valori molto bassi (<1 ppm) fino a valori molto elevati (ordine percentuale).

Per definire la corretta destinazione del materiale inquinato, deve essere prima determinato il contenuto di mercurio.

In tal senso verrà stabilito un programma analitico che sarà effettuato da un laboratorio certificato.

6.2. Campionamento

Da un punto di vista puramente analitico, i dati ricavati sono estremamente dipendenti dal campionamento e questo deve essere tenuto in considerazione nelle richieste di analisi e nell'interpretazione dei dati ottenuti. Con tale ottica, il campionamento e la preparazione del campione da analizzare sarà effettuata a cura del personale del laboratorio di analisi certificato.

Le operazioni di campionamento saranno effettuate tenendo presente che il contenuto di mercurio è diverso a seconda della tipologia di materiale e che la distribuzione del mercurio nei materiali può essere eterogenea.

6.3. Analisi del campione

Il campione viene attaccato chimicamente in soluzione acido-ossidante come riportato dalla norma UNI 10802/2004.

Dopo la dissoluzione del campione, la concentrazione di mercurio viene misurata mediante "Spettrometria di assorbimento atomico a vapori freddi".

ALLEGATO 1

Limiti per la definizione dello smaltimento in discarica in impianti italiani in funzione della concentrazione di mercurio

TIPOLOGIA IMPIANTO	Hg mg/Kg t.q.	Hg mg/l (A)	Hg mg/l (B)
- Discariche con ammissibilità disciplinata dalla Delibera 27.07.1984 (DPR 915/82)			
▪ Tipo 2B tab. A 152/99	100	0,005	-
▪ Tipo 2B 10 tab. A 152/99	100	0,05	-
▪ Tipo 2B ex T/N	n.p.	0,05	-
▪ Tipo 2C	n.p.	n.p.	-
- Discariche con ammissibilità disciplinata dal DM 03.08.2005 (DLgs 36/2003)			
▪ Rifiuti inerti	5	-	0,001
▪ Rifiuti non pericolosi	30000	-	0,005
▪ Rifiuti pericolosi	n.p.	-	0,05

NORMATIVE DI RIFERIMENTO

(A) Test di cessione in acido acetico 0,5 M : norma APAC-IRSA 3200 A2-29/03

(B) Test di eluizione L/S=10 l/Kg : norma UNI 10802/2004 Appendice A

Mercurio totale : norma EPA 7471 – B/98

Per la corretta definizione dell'impianto di smaltimento vanno ricercati anche gli altri contaminanti potenzialmente presenti



FEDERCHIMICA
CONFINDUSTRIA

ASSOBASE

Associazione Nazionale chimica di base

20149 Milano

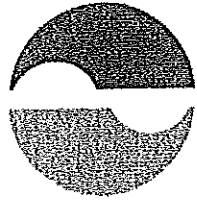
Via Giovanni da Procida 11

Tel. +39.02.34565.1

Fax. +39.02.34565.311

E-mail: base@federchimica.it

<http://assobase.federchimica.it>



Euro Chlor
representing the chlor-alkali industry

Guideline for decommissioning of Mercury Chlor-Alkali Plants

Env Prot 3

Draft 5 of 5th Edition

May 2008

EURO CHLOR PUBLICATION

This document can be obtained from:
EURO CHLOR - Avenue E. Van Nieuwenhuyse 4, Box 2 - B-1160 BRUSSELS
Telephone: 32-(0)2-676 72 65 - Telefax : 32-(0)2-676 72 41

Euro Chlor

Euro Chlor is the European federation which represents the producers of chlorine and its primary derivatives.

Euro Chlor is working to:

- improve awareness and understanding of the contribution that chlorine chemistry has made to the thousands of products, which have improved our health, nutrition, standard of living and quality of life;
- maintain open and timely dialogue with regulators, politicians, scientists, the media and other interested stakeholders in the debate on chlorine;
- ensure our industry contributes actively to any public, regulatory or scientific debate and provides balanced and objective science-based information to help answer questions about chlorine and its derivatives;
- promote the best safety, health and environmental practices in the manufacture, handling and use of chlor-alkali products in order to assist our members in achieving continuous improvements (*Responsible Care*).

This document has been produced by the members of Euro Chlor and should not be reproduced in whole or in part without the authorisation of Euro Chlor.

Euro Chlor and its members make no guarantee and assume no liability whatsoever for the use or the interpretation of any of the information in this document.

Prior to 1990, Euro Chlor's technical activities took place under the name BITC (Bureau International Technique du Chlore). References to BITC documents may be assumed to be to Euro Chlor documents.

RESPONSIBLE CARE IN ACTION

Chlorine is essential in the chemical industry and consequently there is a need for chlorine to be produced, stored, transported and used. The chlorine industry has co-operated over many years to ensure the well-being of its employees, local communities and the wider environment. This document is one in a series which the European producers, acting through Euro Chlor, have drawn up to promote continuous improvement in the general standards of health, safety and the environment associated with chlorine manufacture in the spirit of *Responsible Care*.

The recommendations, techniques and standards presented in these documents are based on the experiences and best practices adopted by member companies of Euro Chlor at their date of issue. They should be taken into account in the operation of existing processes and in the design of new installations. They are in no way intended as a substitute for the relevant national or international regulations which should be fully complied with.

It has been assumed in the preparation of these publications that the users will ensure that the contents are relevant to the application selected and are correctly applied by appropriately qualified and experienced people for whose guidance they have been prepared. The contents are based on the most authoritative information available at the time of writing and on good engineering, medical or technical practice but it is essential to take account of appropriate subsequent developments or legislation. As a result, the text may be modified in the future to incorporate evolution of these and other factors.

This edition of the document has been drawn up by the Environmental Protection Working Group to whom all suggestions concerning possible revision should be addressed through the offices of Euro Chlor.

Summary of the Main Modifications in this version

Section	Nature

TABLE OF CONTENTS

1. INTRODUCTION	6
2. LEGISLATION	6
3. PROJECT MANAGEMENT	7
3.1. Contact with Authorities	8
3.2. Options for Re-use of Buildings	8
3.3. Options of Re-use of Materials and Equipment	8
3.4. Decontamination	10
3.5. Demolition	10
3.6. Disposal	10
3.7. Other Considerations	11
4. SPECIATION OF MERCURY	11
4.1. Metallic Mercury	11
4.2. Solid Mercury	12
4.3. Dissolved Mercury	12
5. DECONTAMINATION	12
5.1. Preliminary Measures	13
5.2. Available Techniques	13
5.2.1. Mechanical and Physical Treatment	13
5.2.2. Treatment with Hydrogen Peroxide (H ₂ O ₂)	14
5.2.3. Treatment with Hypo	14
5.2.4. Precipitation of HgS	14
5.2.5. Distillation or Retorting	14
5.2.6. Ion exchange to Remove Mercury from Solution	14
5.3. Decontamination of Materials and Equipment	14
5.3.1. Non-Mercury Contaminated Materials	15
5.3.2. Materials in Contact with Mercury or Mercury Containing Products	15
5.3.2.1. Non Coated Metallic Materials	15
5.3.2.2. Coated Metallic Materials	16
5.3.2.3. Graphite and Carbon Powder	16
5.3.2.4. Sludges and Wet Residues	16
5.3.2.5. Organic Materials	16
5.3.2.6. Construction Materials	16
5.3.2.7. Miscellaneous Materials	17
6. TRANSPORT AND STORAGE OF MATERIALS	17
7. DISPOSAL	17
8. ANALYSIS FOR MERCURY	18
8.1. Introduction	18
8.2. Sampling	18
8.3. Metals	19
8.4. Bricks, Mortar and Concrete	19
8.5. Plastic, Rubber & Wood	19
8.6. Sample Preparation	19

8.6.1. Metals	19
8.6.2. Bricks, Mortar & Concrete	19
8.6.3. Plastic, Rubber & Wood	20
8.7. Analytical Measurement	20
9. HEALTH AND SAFETY	20
9.1. Medical Examination before Start-up of the Demolition	22
9.2. Periodic Biological Monitoring	22
9.3. Action Levels	22
9.4. Final Medical Examinations	23
10. REFERENCES	23

Summary

The European chlor-alkali industry has committed that the cell rooms using mercury cell technology should be shut down over the next years (2020 at the latest).

This paper has been drawn up as a reference document for Euro Chlor members on the best tried organisational processes and techniques for health, safety and environment protection during all stages of plant shut down: of from initial decontamination materials through to final disposal.

It is based on the experience of member companies in shutting down more than 55 cell rooms in the last 30 years.

1. INTRODUCTION

At the present time there are still a bit more than 40 chlorine cell rooms using mercury cell technology in Europe. The industry has committed that the chlor-alkali units using this technology should be shut down before 2020 and the equipment demolished.

Depending on the local situation, the building itself should be demolished or reused. As a result, thousands of tons of mercury contaminated materials will have to be reworked or disposed of in an environmentally satisfactory way, as well as the metallic mercury so recovered from the cells.

Since many years, the European chlorine producers who have already faced this problem have pooled their experience in this regard.

This document contains guidelines for the shut down and decommissioning of mercury cells plants and has been drawn up on the basis of the operations that have proved to be of value over the last 30 years during which many of cell rooms have been shut down. The actual list of these cell rooms is given in APPENDIX 1 - SITES WITH EXPERIENCE OF SHUTTING DOWN MERCURY CELL ROOMS.

2. LEGISLATION

The closure of a cell room does not remove the operation from regulation. Much of the legislation applicable to operational plants also applies whilst dismantling a mercury cell room:

Examples are:

- Protection of the health and safety of workers
- Protection of the environment (air and water emissions, soil contamination)

- Handling, transport, treatment and disposal of wastes.

At the European level, several Regulations and Directives have already been approved or are in preparation.

It is perfectly possible for any Member State to enforce stricter obligations and it is therefore essential to have a full understanding of the relevant national/regional requirements. Nonetheless, examination of European legislation provides a view on the general framework and common provisions which currently or shortly will apply in each country or region.

In particular, in dealing with mercury-containing wastes, the following common features apply:

- Mercury-containing wastes above a threshold concentration (3% in EU, but may be lower in individual countries) are classified "hazardous".
- Hazardous and non-hazardous waste should be separated as far as possible. In particular, hazardous and non-hazardous wastes should not be mixed.
- Limitations and obligations apply to transfrontier movements of wastes, especially of hazardous wastes.
- Wastes sent to disposal have to fulfil acceptance conditions (fixed at national/regional level).

For metallic mercury, a specific Regulation banning the export from Europe (COM 2006/636) defines also the principle requirements for a safe storage. The corresponding details will be précised before 2010 in the frame of the Commission's commitology procedure.

3. PROJECT MANAGEMENT

Before proceeding with closure it is strongly recommended that a small task force is set up to prepare the overall planning of the project. The role of the team is to prepare a well documented plan of action for discussion with the authorities before obtaining formal approval for it. It is vital that this team contains personnel from the chlor-alkali management of the site. If used, contractors should be involved in this procedure as soon as appointed.

During the decontamination and clean up phase it is highly recommended that some of the staff experienced in running the plant are retained. If other personnel who are not experienced in mercury handling are to be used, a detailed training and supervision programme will be necessary. Medical supervision must continue through all stages of the project.

The planning should include:

- provision of a suitable working area and equipment for mercury handling;
- provision of procedures and instructions;

- determination of the quantity of mercury to be recovered and provision of the number of containers to be used;
- estimation of the quantity of mercury contaminated waste to be disposed of;
- discussions with the operator of the storage facility to ensure that the necessary permits, handling facilities and storage space are available;
- planning and permitting of the transport operation.

Project planning should be framed around the procedures mentioned here below.

3.1. Contact with Authorities

The statutory authorities should be informed as soon as possible on environmental, safety and health aspects of the project after the decision to decommission, in particular those involved with the control of waste disposal and liquid / gaseous emissions. For certain wastes the authority may require standardised testing to justify any disposal option. It is recommended that all aspects of decommissioning are formalised prior to project approval. The main aspects are described in the following points.

3.2. Options for re-use of Buildings

An early decision is required on the future use of the buildings, i.e. whether to demolish or reuse.

If the building is to be reused, then it must be decontaminated so that there is no residual hygiene problem. Experience has shown that this can be achieved by cleaning the walls, then coating or painting to give them an impermeable surface. Wooden and asbestos structures could be contaminated with mercury as well as concrete floors. Renewal of non-structural materials (including the top layer of the concrete floor) should be considered. Furthermore, the cleaning or renewal of the existing sewer systems in or around the plant is recommended.

3.3. Options of Re-use of Materials and Equipment

Equipment in good condition, such as anodes, cell components, covers, pumps, etc. can be stored and eventually re-used as spares in existing plants.

As committed by the industry, used and dismantled mercury cells should not be reinstalled to increase the chlorine capacity in another place.

Other materials, for example steel structures, copper or aluminium bus-bars can be recycled as raw materials after appropriate decontamination.

3.4. Decontamination

All chemicals must be removed, with special attention paid to those which contain mercury. When this has been done, all metallic mercury must be removed as far as practicable.

Several possible techniques can be considered for decontamination, for example:

- retorting on site or external,
- water or chemical cleaning.

A combination of these may be required. This topic is covered in detail in section 5.

Furthermore specialised contractors offer special separation techniques such as melting the metal/rubber lined equipment followed by mercury recovery from the gaseous phase.

Details of the equipment and procedures for emptying the cells into the storage containers is likely to be specific to individual plants, however the following principles should be applied (see also *Env Prot 19 – Guideline for the preparation for permanent storage of metallic mercury above ground or in underground mines*):

- keep the system closed where possible, to reduce the possibility of vapour emissions and spills;
- use gravity transfer where possible;
- when necessary, use filtration or decantation to remove impurities such as rust and rubber particles;
- avoid transferring other liquids (such as water) into the mercury containers;
- do not fill the container completely (to avoid the danger of over-pressurisation due to thermal expansion). The container should not be filled to more than 80% of its volumetric capacity;
- after filling a container should be sampled and hermetically sealed;
- the containers should then be weighed and labelled appropriately within the EU Directive and international transport regulations (danger signs, quantity of mercury, sender, date and reference number to trace the origin).

In most cases the source plant will have suitable working areas (e.g. the cells room basement), which should be used if possible. The working area should:

- be well defined, preferably surrounded by kerbing;
- have an smooth, sloped, impervious floor to direct mercury spills to a collection sump;
- be well ventilated but have a roof to exclude rainwater;
- be well-lit to enable easy identification and clean-up of spills;
- be free of obstructions and debris that would absorb mercury and/or hinder the clean-up of spills (e.g. wooden pallets);
- be equipped with a wash water supply;
- be connected to an liquid effluent system that allows decantation of the mercury from wash water, and the treatment of the water to remove residual mercury.

Aspiration equipment should be provided so operators can rapidly clean up spills. This equipment should have activated carbon filters to remove mercury vapour from the exhaust air.

3.5. Demolition

Before demolition starts, a survey of all plants, buildings and associated equipment to be demolished should be carried out to assess in advance the total volumes and weights of the various parts of the plant to be dismantled and their respective mercury contamination. This information is essential both for internal planning and for discussions with the authorities on the various methods of disposal and/or treatment.

Experience has shown that, if the concrete is in good condition, contamination is limited to the surface layer. However this should be confirmed by analysis.

Heat input in equipment or structures should be avoided when mercury contamination is present.

3.6. Disposal

The case of excess metallic mercury is specifically treated by the Regulation COM 2006/636 – Banning of mercury exports and safe storage of mercury (see also *Env Prot 19 – Guideline for the preparation for permanent storage of metallic mercury above ground or in underground mines*).

If landfill is to be used for disposal the overall mercury content must be reduced to a level compatible with local regulations. To achieve this, heavily contaminated materials must be removed first. In the case of a building, it should first be cleaned and decontaminated. It should then be possible to knock down the whole building and dispose of it without waste segregation.

Segregation of demolition rubble into different ranges of mercury contamination is, in most cases, unrealistic and should not be attempted.

Mercury contaminated materials are classed as controlled waste and a duty of care is imposed by law on all procedures for their disposal.

Some specially designed landfills may accept high mercury content wastes if the necessary permit can be obtained.

The company disposing of waste must ensure that the landfill company is competent to handle mercury wastes and that they can demonstrate they comply with the relevant water pollution and soil protection legislation.

3.7. Other Considerations

The project management team should also consider issues such as:

- Waste water containment and treatment to remove metallic and soluble mercury.

- Handling of large quantities of mercury arising from draining the cells and the provision of associated equipment to undertake this task (possibly crane, storage vessels, system to fill flasks or containers).
- The provision of written procedures for all decontamination and demolition operations.
- Training and protection of personnel, particularly in health and hygiene standards for handling mercury. If the dismantling of the plant is to be handed over to a contractor, provisions for safety and health should be even more detailed and stringent.
- When personnel may come in contact with mercury, they need to be medically monitored (registration, type of activities, exposure time, mercury in atmosphere, mercury in urine....)
- Tracing, emptying and sealing of drainage systems.
- Development of systems for tracking mercury recoveries (book-keeping of waste streams, concentration, volumes and destination).
- Washing of mercury from the cell loop to remove residual sodium (hydrogen risk).

4. SPECIATION OF MERCURY

4.1. *Metallic Mercury*

During dismantling most contaminated pieces are contaminated with metallic mercury. The big amounts should be recovered by decantation or vacuum cleaner with appropriate adsorption/condensation system.

In the case of mercury trapped in non-easily accessible areas techniques such as retorting or chemical oxidation may be used.

Metallic mercury is essentially present in:

- All components of the cells
- The wash water system for headers and footers
- The degassing system for headers and footers
- The caustic soda system
- The hydrogen pipes and equipments
- The maintenance area of cells and auxiliary equipment
- The retorting area
- The waste water system.

4.2. *Solid Mercury*

The main compound is HgO which is essentially located in the demisters of chemical treatment columns. This red product has to be dissolved with an acidic

reagent.

4.3. Dissolved Mercury

The dissolved mercury is essentially present in the brine as a complex: $[\text{HgCl}_4]^{2-}$. It is easily recoverable in a demercurisation unit for liquids by precipitation as HgS or Hg, or by treatment in an ion exchange unit.

Dissolved mercury is essentially present in:

- The brine loop
- The wash water for headers and footers
- The condensed water from the collecting gaseous system for headers and footers
- The condensed water of the hydrogen network
- The condensed water of the retort.

5. DECONTAMINATION

Materials from dismantling are the same as those treated during normal operation of a running plant. The only differences are due to the fact that the amounts to be treated are bigger. During the decontamination and clean up phase it is highly recommended that some of the staff experienced in running the plant are retained. If other personnel who are not experienced in mercury handling are to be used, a detailed training and supervision program will be necessary. Medical supervision must continue through all stages of the project.

Water used during the dismantling and decontamination procedures must be treated for mercury removal before being released. The treatment system should remain in operation until all work is finished and the mercury content in waste water must comply with statutory requirements.

All decontamination methods should be tested for efficacy in each application before and during use.

It is usually possible to categorise materials according to the level of mercury content as indicated in APPENDIX 2 - TYPE OF MATERIAL.

The recommended actions are described below.

5.1. Preliminary Measures

A mercury analysis programme should be set up. Only experienced personnel should be used to undertake mercury analyses. The project team must identify all measures to minimise the exposure of personnel to mercury and to avoid increased mercury emissions to atmosphere.

A decontamination pad with effluent control and treatment as well as air

monitoring should be made available.

Before dismantling, cells should be emptied and washed out with an alkali peroxide solution.

Due to the potential risk of mercury sweating out from certain materials such as steel, a special area should be allocated for their temporary storage during treatment in order to avoid soil contamination. Once some cells have been removed, the cell room floor can be used for this purpose since it should be impermeable and connected to mercury drains.

The density of the mercury makes handling difficult. In order to ease the work and minimise the potential for spills and emissions, the systems for emptying the plant and filling the containers should be carefully designed. Designs are likely to be specific to each plant, and should use the experience of the chlor-alkali plant personnel. Cranes and forklift trucks will be required for handling the containers.

In order to reduce exposure of the demolition workers to mercury vapour, it is desirable to replace hot cutting by cold cutting techniques where practicable. If used, hot cutting must be confined to a clearly defined area fitted with suitable ventilation to reduce mercury exposure. The operators must wear appropriate protection.

Retorting of waste for mercury recovery is a well-established technique. Contractors with mobile retorts or fixed retorts on their own premises can be used where there is no on-site retort.

For the mercury in the cells these contaminants can usually be removed by treating each cell in turn:

- circulate the mercury with wash water until the exit wash water stabilises at pH 7 ± 0.5 and the specific gravity at 1.0
- analyse the mercury to ensure that no residual sodium remains
- drain the mercury from the cell into storage containers

5.2. Available Techniques

See APPENDIX 3 - RECOVERY OF MERCURY: Possible Treatment

5.2.1. Mechanical and Physical Treatment

This kind of treatment is suitable if significant quantities of metallic mercury are present.

Such treatments are water washing, ultrasonic technique and vacuum cleaner with appropriate adsorption/condensation system.

Care must be taken not to release mercury to the atmosphere. The final solid residue is land-filled or stored underground (mines).

5.2.2. Treatment with Hydrogen Peroxide (H₂O₂)

In alkaline conditions H₂O₂ is a reducing reagent. In contact with fine particles it

decomposes with a very positive mechanical effect due to the production of gaseous oxygen.

It is recommended to take care of the specific requirements linked to environmental protection and safety aspects regarding the use of such a peroxide product.

5.2.3. Treatment with Hypochlorite solution

Hypochlorite is a strong oxidising agent and dissolves metallic mercury, but the reaction is slow due to the fact that the reaction is a superficial one. By dissolving mercury also iron and other metals are dissolved, reducing the efficiency of a downstream ion exchange unit.

5.2.4. Precipitation of HgS

By adding sulphide, ionic mercury is precipitated as mercuric sulphide. The solid sulphide is filtered from the waste water in sand, candle, or plate filters and may be then

- discharged as stabilised mercury sulphide in a secure landfill
- treated thermally with air for recovering Hg.

5.2.5. Distillation or Retorting

Distillation or retorting is carried out in specially designed units. The mercury is recovered as metallic mercury. Special attention should be given to the treatment of the exhaust gases from these units. They should be treated in a two steps process. The solid residue is land-filled or stored underground (mines).

5.2.6. Ion exchange to Remove Mercury from Solution

Depending on the type of resin used, it is possible to regenerate the resins with hydrochloric acid, giving a mercury-containing liquor that can be treated to recover the mercury.

Other resins have to be treated as solid waste, retorted or sent to underground storage.

5.3. Decontamination of Materials and Equipment

The disposal of non-mercury contaminated material requires cleaning appropriate to the chemicals handled and should not be mixed with mercury-contaminated material. Take into account that sometimes contamination with traces of toxic chlorinated compounds takes place. Also here special treatment and precautions may be necessary.

On dismantling the parts should be transferred in plastic bags for storage and handling on the decontamination pad.

5.3.1. Non-Mercury Contaminated Materials

Usually materials and equipment that have only been in contact with caustic soda (after demercurisation) and chlorine are mercury free. The same situation can

apply to certain pieces of equipment from the brine circuit. Their disposal requires cleaning appropriate to the chemicals handled and should not be mixed with mercury-contaminated material.

5.3.2. Materials in Contact with Mercury or Mercury Containing Products

For the design of the decontamination techniques, it is essential to ascertain the location of the mercury, its chemical state and its concentration for each category of material.

5.3.2.1. *Non Coated Metallic Materials cf. 4.6.2. in TSEM 05 311*

Mercury adsorbed on the surface of metallic materials is mainly in the metallic form. Repeated cleaning with a high pressure water (taking precautions against mercury dispersion) eliminates the adsorbed mercury, and enables these materials to be recycled.

In some cases steel can be highly contaminated with mercury. On storage, such mercury can sweat out of the steel, able to cause serious problems. This waste steel should be cleaned until the level is acceptable by the recycling company, typically 100 mg/kg. No visible mercury should be present (no sweating). This scrap is then usually acceptable for recycling by smelting.

Steel components can be retorted or decontaminated by treating the surface with HCl then hypo or NaOH/H₂O₂ solution. An efficient method to clean mild-steel and mild-steel rubber lined pipe-work is washing with water containing detergents or hydrochloric acid containing from 0.01 to 0.5% chlorine.

Copper is generally contaminated with Hg to only a very small extent. The copper surface gains, if not coated, a protective layer of copper-chloride caused by exposure to small amounts of chlorine in the cell-room atmosphere. As a consequence copper is slightly contaminated at the surface only so after washing it is acceptable to sell it to the copper refining industry.

This treatment is also applied to the connections or bus – bars, be they made of aluminium or copper. Nevertheless, for flexible connections made of several copper sheets, this treatment is not sufficient. These pieces need to be treated in a mercury distillation oven.

In all cases, mercury must be recovered from the treatment solutions.

5.3.2.2. *Coated Metallic Materials*

Generally these materials will contain mercury, especially if the coating is in bad condition e.g. cracks or bubbles. The coating has to be separated from these materials.

There are several techniques to remove the coatings:

- Softening and scraping, warm sand blasting in a fluidised bed or pyrolysis in a furnace.
- Cryogenic treatment, resulting in mechanical separation due to the

thermal shock obtained by vaporisation of liquid nitrogen.

- Rubber-lined steel can be washed, then compressed in a steel-press and cut into small parts. Rubber and steel are separated in this way and the steel is subsequently collected by a magnetic crane. The steel needs then to be washed. All rubber must be removed. The rubber-material can be deposited as chemical waste.

The burning of ebonite/rubber lined components must be avoided to prevent air pollution.

5.3.2.3. Graphite and Carbon Powder

The graphite from decomposers together with the carbon powder used as pre-coat for demercurisation of caustic soda and treatment of gases are washed, the mercury immobilised if necessary and placed in landfills after verification of decontamination.

Alternative options are mercury distillation in a furnace with gas blanketing (except for iodine activated carbon) and chemical treatment with chlorinated brine.

5.3.2.4. Sludges and Wet Residues

Sludges from storage tanks and sumps are often rich in mercury and can be easily retorted. If the mercury content is low, an alternative is immobilisation followed by landfill.

5.3.2.5. Organic Materials

Plastic materials can be washed with water or, if necessary, with an oxidising solution and then disposed of by standard methods.

Plastics such as PVC, PP etc. and reinforced plastics can be washed with a high pressure water jet in locations such as a closed cabin where metallic mercury will not be dispersed.

The effectiveness of water washing in baths can be improved by the addition of detergents or hydrochloric acid containing chlorine.

5.3.2.6. Construction Materials

Decontamination of construction materials such as bricks, concrete, asphalt or subfloor materials can be done on water-washed vibrating screens or alternatively with ultrasonic cleaning.

5.3.2.7. Miscellaneous Materials

Retorting can produce mercury residues of less than 100 mg/kg. If local legislation allows, this may be disposed of to landfill.

Retorting of sulphur containing materials such as carbon and mercury sulphide sludges can be done effectively by adding quicklime (calcium oxide).

After all the equipment has been removed, the walls and ceilings of the building should be washed with water under pressure.

6. TRANSPORT AND STORAGE OF MATERIALS

Components should be removed from cells by defined procedures using suitable trays and watertight bags or sheets to contain mercury spillages and to minimise loss to the environment. Local storage areas are desirable which are suitably bunded and drained to allow recovery of mercury from the aqueous effluent. Dedicated containers such as leak-tight skips transportable by fork lift trucks can be employed for local storage, while for some materials strong plastic bags are useful and can be suitably colour-coded to indicate content or source of material. The legal requirements for labelling waste are defined by EU Directive 91/689.

Transport of the materials should be done in watertight bags and in leak-tight vehicles or trailers. In the case of cell-room demolition, it is often possible to adapt propriety vehicles for this purpose. Techniques for cutting up large items such as steel baseplates can be used to make transport easier. If earth moving trucks are used, they have to be frequently cleaned, including tires to avoid export of mercury pollution.

The case of excess metallic mercury is specifically treated by the Regulation COM 2006/636 – Banning of mercury exports and safe storage of mercury (see also *Env Prot 19 – Guideline for the preparation for permanent storage of metallic mercury above ground or in underground mines*).

7. DISPOSAL

The quantities and types of all materials to be disposed of must be identified before the unit is shutdown. All mercury contaminated materials must be decontaminated as far as reasonably practicable. If the average mercury concentration in the decontaminated materials is less than 100 mg/kg it may be possible to send it to landfill depending on national and/or local regulations.

If the mercury content of the material exceeds 100 mg/kg, it may still be possible to landfill if leaching conditions are satisfied or if mercury is immobilised.

The base, walls and final cover of a sealed landfill site or containment site must be constructed of an impermeable material such as clay.

Anhydrite (anhydrous calcium sulphate), which is tipped as a dry powder and then reacts with water to produce a concrete-like form of gypsum or equivalent material, is suitable for immobilisation of mercury. Appropriate mercury monitoring should be carried out on landfill sites.

Deposition in an underground salt mine is a good environmental solution for asphalt, cell sealant (layer on concrete) and other similar solid materials which are highly contaminated.

The case of excess metallic mercury is specifically treated by the Regulation COM 2006/636 – Banning of mercury exports and safe storage of mercury (see also *Env Prot 19 – Guideline for the preparation for permanent storage of metallic mercury above ground or in underground mines*).

8. ANALYSIS FOR MERCURY

8.1. Introduction

When mercury cell brine electrolysis plants are decommissioned and demolished there are many types of materials involved, the majority being inorganic in nature such as metal, brick and concrete, but also including some organic type materials such as plastic, rubber and wood. A large proportion of these materials will, to varying degrees, be contaminated with mercury from part per million and sub parts per million levels to, in a few instances, percentage levels. Before any of these materials can be disposed of, by landfill or incineration, the level of mercury content in each source of material has to be determined. Unfortunately, as well as the wide range of types of materials involved, the nature of the mercury contamination can also vary widely, from purely surface contamination to complete penetration of the mercury into the bulk of the material. From a true analytical standpoint therefore, the data generated is extremely sample dependent and these factors have to be taken into account both when the initial analytical requests are discussed and also in the interpretation of the final analytical data generated.

8.2. Sampling

A wide range of mercury concentrations will be encountered during any sampling exercises involving these types of material. In order to minimise cross-contamination of the samples, and thereby minimise errors, it is important that scrupulously clean sampling equipment and sample containers are used for each individual sample and sample storage.

8.3. Metals

All types of metals, (plates, girders or pipework), can be sampled either by cutting, sawing or drilling. Unfortunately all of these procedures generate high levels of heat during the sampling process which, if not controlled, can lead to loss of mercury from the sample due to volatilisation. Consequently, it is recommended that only the initial (large) sampling be carried out in situ or on site and the analytical sampling subsequently performed in the laboratory where the necessary cooling precautions, water cooling, freezing etc., can be taken.

Slow drilling of water-cooled samples is currently the best technique to obtain analytical samples. This operation be carried out very slowly, thereby generating little heat, and the analytical sample produced is in the form of easily dissolvable metal turnings.

If a profile of the mercury contamination through the thickness of the original metal is required, samples of the turnings can be taken at prescribed depths of the metal.

Portable XRF apparatus is a useful monitoring tool.

8.4. Bricks, Mortar and Concrete

Initial sampling of these types of materials can be performed simply with a hammer and chisel but a more controlled procedure is to use a drill, (preferably water cooled), to obtain core samples. After drying at ambient temperature portions of these samples can then be ground to a coarse powder, again being careful not to generate too much heat during the grinding. The analytical (test) samples can be obtained from these coarse powders by taking appropriately sized portions, usually about 1 g.

8.5. Plastic, Rubber & Wood

Initial sampling of these types of material can be carried out either by cutting, (knife, shears etc.) or sawing. Shavings or drillings of these initial samples can be used to obtain appropriate analytical (test) samples, again these operations are best carried out under laboratory conditions.

8.6. Sample Preparation

8.6.1. Metals

The sample preparation of metal samples will depend on the type of samples available for analysis, (flat pieces, drillings, pipe, etc.), and the information required, (surface or bulk analysis).

Where the sample consists of very small pieces or metal drillings an appropriate weight can be totally dissolved using either aqua regia, or potassium permanganate solution mixed with sulphuric acid or nitric acid..

General details of this type of sample dissolution are described in Reference 1 1.

When the sample consists of larger pieces of metal or when only surface contamination is required and it is inappropriate to dissolve the whole of the sample, a regime must be employed which both removes (dissolves) the mercury contamination and also gives some idea of the amount of associated metal, e.g. measurement of the dissolved iron would give some indication of the amount of iron removed during the mercury dissolution. Accordingly, the metal should have several sequential short periods of time immersed in acid and each extract individually measured for both mercury and iron.

8.6.2. Bricks, Mortar & Concrete

A suitable portion of the ground sample is digested in acid (aqua regia, or potassium permanganate solution mixed with sulphuric acid or nitric acid) and an aliquot of this solution used for the measurement of mercury

¹ Analytical Chimica Acta, 72 (1974) 37-48
Standardisation of Methods for the Determination of Traces of Mercury.
Part 1 - Determination of Total Inorganic Mercury in Inorganic Samples.

8.6.3. Plastic, Rubber & Wood

Samples of material types containing organic matter must be subjected to complete oxidative decomposition in order to enable the total mercury content to be determined. This can be achieved using the techniques² described which include wet oxidation under reflux with nitric and sulphuric acids and digestion with nitric acid in a PTFE lined pressure digestion bomb.

8.7. Analytical Measurement

After dissolution of the sample, the mercury concentration is measured by flameless atomic absorption spectrometry as described in References. 1 & 2. (See section 8.6.2 and 8.6.3).

(Where available, inductively coupled plasma - either optical emission spectrometry (ICP-OES) or mass spectrometry (ICP-MS) - may be used instead of flameless atomic absorption spectrometry.).

Atomic fluorescence may also be used for determination of mercury.

See Euro Chlor document *Anal 3-7 - Standardization of Methods for the Determination of Mercury Traces*

9. HEALTH AND SAFETY

9.1. Introduction

Health protection of workers during demolition of chlor-alkali mercury plants is in general much more difficult than during normal production because

- the possible exposure levels tend to be much higher (air concentrations of mercury vapour will probably increase 10-20 times during clean-up and other operations)
- the procedures are less well defined by management and less known by workers even if they are company workers (there is no time to improve the working conditions - when the demolition lasts only some months)
- demolition is often performed by contract workers who, in general, are less experienced in working with mercury containing materials.

.Because the general principles of health protection of workers during demolition are the same as in a production environment, the basic document to use for planning the health protection part of the demolition process stays **Health 2 – Code of Practice: Control of worker exposure to mercury in the chlor-alkali**

²Analytical Chimica Acta, 84 (1976) 231-257
Standardisation of Methods of the Determination of Traces of Mercury.
Part 2 - Determination of Total Mercury in Materials Containing Organic Matter.

industry, although this does not mean that all points of this document are applicable in these special circumstances.

This chapter summarise what should be the focal points of such a health protection plan.

9.2. General Considerations

Due to the higher risk of exposure to mercury during dismantling than during the running of the cell room, the recommendations of Health 2 chapter 3 should be read and followed even more strictly than in normal operation.

The temperature in the working area should be checked. When the weather is rather warm, workers should begin early in the morning and finish their day work in the middle of the day.

Where the work is to be carried out by contractors, especially if new in the plant, training in mercury hygiene is essential. Responsibilities for disposal of contaminated materials and for meeting health, safety and environmental standards must also be defined when work is carried out by contractors.

It is important to emphasize that new workers should be trained due to the higher risk to be exposed because of their inexperience. To enable them to perform their work in a competent, safe, and environmentally sound manner, this program should approach the topics described in Health 2 chapter 10.

No eating, drinking or smoking should be allowed inside the workplace except within designated areas. Smoking materials and food should not be carried in working clothes because of potential contamination. No working clothes or plant footwear should be worn in eating areas. Provision of clean/dirty facilities should be made.

During the demolition programme the importance of hygiene must be continually emphasised to all the work force by the supervisors and managers involved. Regular analyses of Hg in the atmosphere of the cell-room and locations where mercury contaminated materials are handled should be carried out at all stages of the project. All personnel handling contaminated materials should have medical health surveillance (urine checks) through all stages of the project. A strict mask cleaning system needs to be established. Specific laundry standards should be set with particular care taken to avoid cross-contamination with non-mercury clothing. Laundry wash water should be treated as mercury-contaminated.

All records, medical, exposures, and training, should be kept according to the principles described in Health 2 chapter 11.

The process of management of health of employees with regard to mercury exposure, as listed in this document, should be monitored and improved by at least an internal audit system. The questionnaire which can be used for this is reflected in an Euro Chlor specific document (**Health 6 – Audit questionnaire - Mercury**). It has to be adapted for dismantling, which is a special circumstance.

9.3. Medical Examination before Start-up of the Demolition

A preliminary medical examination is important for new workers to establish a "zero point" as in some case the contractor company could be specialised in demolition and the workers may have been exposed to mercury before, without having been informed.

Besides the usual examinations and tests applied in the general pre-employment medical examinations, special attention should be given to:

- Analysis of urinary mercury.
- Previous history or clinical signs of renal insufficiency, neurological or psychiatric disturbances, liver disease, alcohol or drug abuse.

Any current or previous serious disease, especially if relevant to the conditions listed under (2) should exclude an employee from employment where he or she could be exposed to mercury.

9.4. Periodic Biological Monitoring

The concentration of mercury in urine of personnel involved with demolition must be carefully monitored. The frequency should be higher than during production and, due to the higher level of exposure during demolition than during usual operation, a weekly frequency of urinary mercury measurements is recommended, not only for personnel working in the cell-rooms but also for those handling contaminated waste.

Monthly measurements for personnel working in other areas can be sufficient.

Due to the fact that systematic measurements during a demolition process are difficult and unexpected exposure to mercury can be awaited, it is advised to have portable equipment to do quickly spot measurements of mercury.

9.5. Action Levels

After assessment of the risks a written action plan should be made to define clearly, which assessed health risk should be eliminated or diminished. Priorities and a time schedule should be given to the actions.

Additionally, an explanation should be given for situations in which it is not possible, for technical and/or economical reasons, to comply with internal, or external exposure limits (BEI and/or OEL.)

As in Health 2 chapter 8, the proposed action levels based on the outcome of the biological monitoring results are:

< 30 µg/g creatinine	no action
30-50 µg/g creatinine	review of practice
> 50 µg/g creatinine	remove until below 30

The programme (intended to be) implemented should be documented archived, and published to all whom it concerns. It should be clearly listed whether, where and why exposure to mercury cannot be limited without use of personal protective equipment.

The Medical Advisor may recommend the removal of a worker from further exposure to mercury, on medical grounds, independent of mercury in urine levels.

9.6. Final Medical Examinations

These should be carried out at the end of demolition work for any individual, whose urinal concentration of mercury within the periodical biological monitoring programme exceeded the warning level of 30 µg/g creatinine.

9.7. Actions in Case of Overexposure

A specific examination (Health 2 chapter 9) should be performed in case of over-exposure to mercury (urinary mercury > 50 µg Hg/g creatinine).

This examination is essentially a one-to-one information regarding mercury, its hazards and the means to protect against them.

10. RESIDUAL CONTAMINATION

Even after dismantling the plant there may be residual contamination, which requires ongoing control (for instance, retention of the water treatment plant for operation, air ventilation monitoring ...).

11. REFERENCES

Regulation COM 2006/636 – Banning of mercury exports and safe storage of mercury

Env Prot 19 – Guideline for the preparation for permanent storage of metallic mercury above ground or in underground mines

Health 2 - Code of Practice: Control of Worker Exposure to Mercury in the Chlor-Alkali Industry

Health 6 - Audit questionnaire - Mercury

TSEM 05/311 – Decommissioning of a Mercury Chlor-Alkali Plant

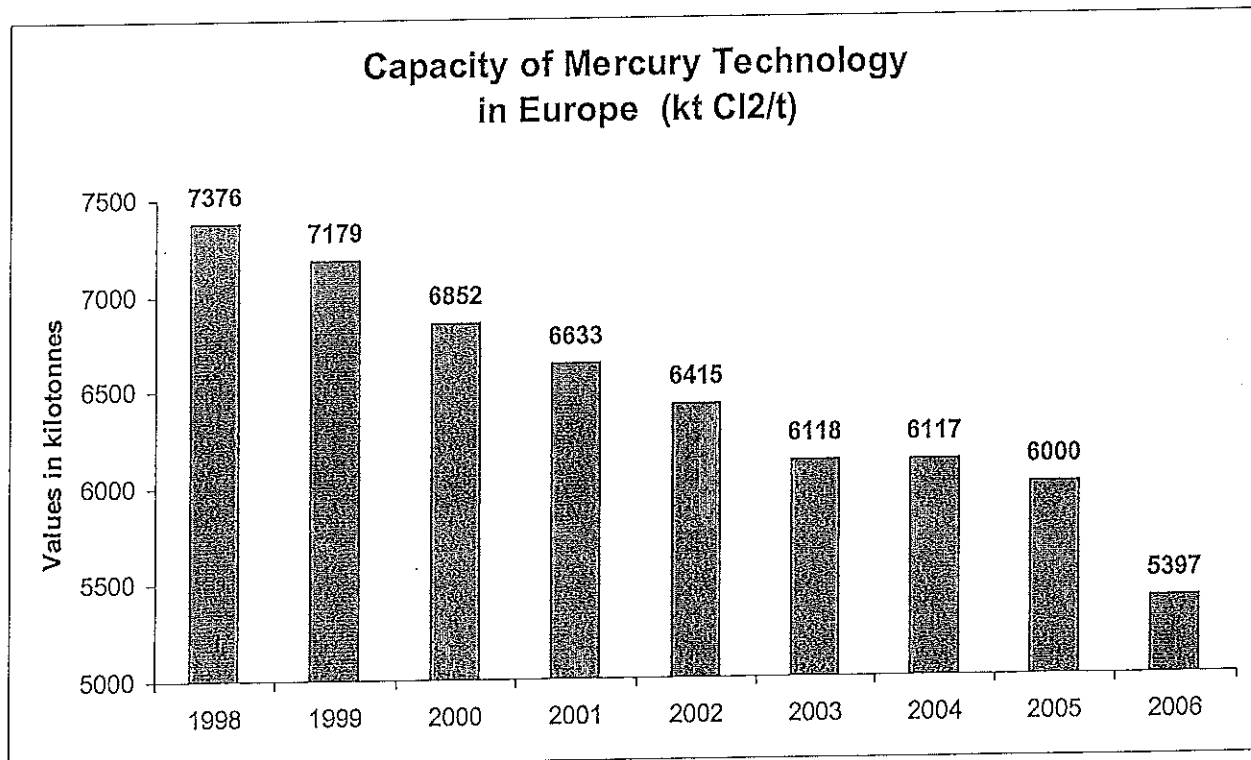
APPENDIX 1 - SITES WITH EXPERIENCE OF SHUTTING DOWN MERCURY CELL ROOMS

Country	Site	Company
AUSTRIA	Hallein	Solvay
	Brückl	Donau Chemie
BELGIUM	Jemeppe	Solvay
	Tessengerlo	Tessengerlo Chemie
DENMARK	Copenhagen	DS Industries
FINLAND	Äetsä	Finnish Chemicals
FRANCE	Jarrie	Elf-Atochem
	Saint-Auban	Arkema
	Tavaux	Solvay
GERMANY	Frankfur	Hoechst
	Ludwigshafen	BASF
	Dormagen	Bayer
	Leverkusen	Bayer
	Uerdingen	Bayer
	Gerstofen	Clariant
	Skopau	Dow
	Marl	Hüls
	Rheinfelden	Hüls
	Schkopau	Nord BSL
	Bitterfeld	BVV Chemie
	Burghausen	Wacker Chemie
ITALY	Brescia	Caffaro
	Mantova	Enichem
	Gela	Enichem
	Tavazzano	Solvay
	Rosignano	Solvay
	Porto Torres	EniChem
	Priolo	Syndial
	Pieve Vergonte	Tessengerlo Chemie
NORWAY	Heroya	Norsk Hydro
	Opsund	Borregaard
	Sarpsborg	Borregaard
POLAND	Oswiecim	Dwory
PORTUGAL	Povoa	Solvay
	Estarreja	Uniteca
SPAIN	Torrelavega	Solvay
	Hernani	Electroquímica de Hernani
SWEDEN	Bohus	Akzo Nobel
	Korsnäs	Diacell
	Skutskär	Stora
	Timra	SCA
	Domsjö	SCA-MoDo
	Skoghall	Billerud
SWITZERLAND	Zurzach	Solvay
	Monthey	Syngenta

Country	Site	Company
THE NETHERLANDS	Delfzijl	Akzo Nobel
	Hengelo	Akzo Nobel
	Rotterdam	Akzo Nobel
UK	Linne Herten	Solvay
	Wilton	ICI
	Billingham	ICI
	Runcorn	ICI
	Hillhouse	ICI
	Baglan Bay	BP Chemicals
	Ellesmere Port	Associated Octel
	Staveley	Rhodia
	Albion Chemicals	Sandbach

*On some sites mercury capacities are still running

The decreasing of capacities of mercury technology in Western Europe since 1998 is shown in the following chart:



APPENDIX 2 - TYPE OF MATERIAL

Material	Typical Mercury Content % w/w	Physical state
Sludges from storage tanks and sumps	10 - 30	wet solid
Sludges from settling catch pits, drains etc.	2 - 80	wet solid
Sulphurised or iodised charcoal from hydrogen purification	10 - 20	dry solid
Carbon from caustic filters	up to 40	dry solid
Graphite from decomposers	2	porous solid
Rubber/packing	variable	variable
Brick work/concrete	0.01-0.1	variable
Retort residues	< 0.1 – 0.1	dry porous solid
Ebonite-lined cell components : <ul style="list-style-type: none"> ➤ anode covers ➤ end boxes ➤ side walls ➤ pipe work 	variable	non-homogeneous contamination
Steel <ul style="list-style-type: none"> ➤ cells ➤ scrap components : ➤ decomposers ➤ baffles ➤ hydrogen coolers ➤ base plates ➤ mercury pumps ➤ pipe work 	0.001 - 1	non-homogeneous contamination
Plastic equipment	<0.1	solid
Miscellaneous: <ul style="list-style-type: none"> ➤ copper conductors ➤ floor boards ➤ cell sealant (layers concrete) ➤ asphalt ➤ decomposer lagging (thermal insulation) ➤ concrete and subfloor ➤ wood ➤ soil 	0.04 0.05-0.08 0.01 1 - 20 % 0.03 variable variable variable	Surface contamination non-homogeneous contamination

APPENDIX 3 - RECOVERY OF MERCURY: Possible Treatment

Material	Physical/ mechanical treatment	Washing	Filtration	Chemical treatment	Distillation
Cells					
Decomposers					
Sludges from storage tanks and sumps					
Sludges from settling catch pits, drains etc.					
Sulphurised or iodised charcoal from hydrogen purification					
Carbon from caustic filters					
Graphite from decomposers					
Rubber/packing					
Brick work/concrete					
Ebonite-lined cell components					
> anode covers					
> end boxes					
> side walls					
> pipe work					
Steel					
> baffles					
> hydrogen coolers					
> base plates					
> mercury pumps					
> pipe work					
Plastic equipment					
Miscellaneous:					
> copper conductors					
> floor boards					
> cell sealant (layers concrete)					
> asphalt					
> decomposer lagging (thermal insulation)					
> concrete and subfloor					
> wood					
> soil					
> others					

APPENDIX 4 - EUROPEAN LEGISLATION REGARDING MERCURY CONTAINING WASTES

CLASSIFICATION AS HAZARDOUS WASTE

General Directive 91/689/EEC on hazardous wastes sets out criteria for wastes which should be classified as hazardous. In Annex II, wastes containing mercury and mercury compounds are listed provided they have one or more of the properties described in Annex III. The Annex III properties relevant to mercury are H6 (toxic or very toxic) and H14 (ecotoxic). These properties are defined in Directive 67/548/EEC and its subsequent adaptations which categorise mercury as toxic and ecotoxic.

Directive 94/904/EC established under Article 1(4) of Directive 91/689/EEC sets a threshold concentration limit of 3% for hazardous wastes classified as toxic. As yet, no criterion for H14 substances has been established. If and when one is, the most stringent criterion will take precedence.

Therefore, as currently defined under EU legislation, wastes containing more than 3% mercury are classified as hazardous waste.

At national level however it is current practice to consider mercury containing wastes as hazardous for much lower mercury concentration than 3 %.

Apart from the general requirement on all waste disposal to record and maintain records of production, transportation and disposal, classification as hazardous waste **imposes several obligations or restrictions:**

- Waste must be properly packaged and labelled during collection, transportation and temporary storage.
- Mixing with non-hazardous wastes or other categories of hazardous wastes is prohibited except under derogations which may be granted in specific cases.
- Whenever hazardous wastes are mixed with non-hazardous wastes, separation must be effected wherever it is technically and economically feasible.
- Disposal must be implemented in an installation dedicated to hazardous wastes.

TRANSFRONTIER MOVEMENT OF WASTES (DIRECTIVE 259/93 EEC)

The European regulation on transfrontier movement of wastes divides wastes into three categorised lists: the green list, the amber list and the red list.

Wastes and residues containing mercury appear on the amber list.

The consequence of this classification is that for transfer of mercury and/or mercury-containing wastes between E.U. countries the following procedure must be followed, either for recovery (e.g. distillation) or disposal.

- A contract for disposal must be established with the consignee. This contract must be supplied to the Competent Authority on request.
- Mandatory notification by consignment note of the transfer prior to execution must be passed to the relevant authorities of the countries of – origin, transit and final destination.
- Conditions may be imposed by the countries of origin or transit.
- The country of destination can object to the transfer for specified reasons.
- Export can be prohibited by the country of production in order to encourage local solutions (self sufficiency principle) in case of disposal only.
- Disposal/recovery operations have to be recorded (follow up document).
- A certificate of final disposal or recovery, as appropriate, must be supplied to all the Competent Authorities concerned as well as the originator.

Exports from the EU area to other OECD countries, for disposal or recovery, are possible provided that adequate procedures are followed.

Exports to countries outside the OECD area are prohibited under the Basel Convention and by Council Decision of 20/01/97.

LANDFILL DIRECTIVE

A landfill directive is at an advanced stage of discussion and publication is expected in 1999.

Underground storage is covered by the Directive as well as internal waste disposal sites.

Several provisions are due to apply to hazardous wastes such as mercury **containing wastes**.

- Only hazardous wastes that fulfil the criteria set out in accordance with Annex II of the Landfill Directive are assigned to a hazardous landfill. Annex II provides acceptance procedures and acceptance criteria for mercury containing wastes. Such criteria (not yet fixed at EU level) would consist of a maximum mercury concentration in the eluate after a leaching test or a maximum extractable mercury content.

For the time being, varying national regulations cover such allowable extractable mercury concentrations.

Not all hazardous mercury containing waste will fulfil these acceptance specifications.

- Non hazardous wastes landfill may accept stable non reactive hazardous wastes (e.g. solidified, vitrified), with leaching behaviour equivalent to these of the non hazardous wastes which fulfil relevant non hazardous waste landfill acceptance criteria.

Industrial consumers of chlorine, engineering and equipment supply companies worldwide and chlorine producers outside Europe may establish a permanent relationship with Euro Chlor by becoming Associate Members or Technical Correspondents.

Details of membership categories and fees are available from:

Euro Chlor
Avenue E Van Nieuwenhuysse 4
Box 2
B-1160 Brussels
Belgium

Tel: +32 2 676 7211
Fax: +32 2 676 7241
e-mail: eurochlor@cefic.be
Internet: <http://www.eurochlor.org>



**SOLVAY
CHIMICA ITALIA S.p.A.**

ARPAT
DIPART. PROVINCIALE LIVORNO
Via Marradi, 114
57126 LIVORNO LI

GGc-ADL

2 luglio 2008

OGGETTO : Trasmissione documentazione.

Vi trasmettiamo in allegato la proposta di "PIANO DI SMANTELLAMENTO SALA CELLE A MERCURIO" al fine di concordare con ARPAT le operazioni di smantellamento della Sala Elettrolisi con celle a mercurio dell'Unità Produttiva UP-UE dello Stabilimento di Rosignano Solvay, così come richiesto nel Decreto DSA/20005/12003 in data 11 maggio 2005 della competente Direzione del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio.

Nella predisposizione del "PIANO..." succitato, la proponente ha tenuto conto anche delle indicazioni di fonte associativa, sia internazionale (EUROCHLOR) che nazionale (FEDERCHIMICA) ed in particolare dei seguenti documenti, qui trasmessi unitamente al "PIANO...":

- copia (autorizzata) del draft del documento "Guideline for decommissioning of Mercury Chlor-Alkali Plants" (Edition 5, may 2008),
- copia del documento di FEDERCHIMICA "Linee Guida per l'elaborazione del piano degli interventi da effettuare per la dismissione di un impianto cloro-soda con celle di elettrolisi a catodo di mercurio" (novembre 2006).

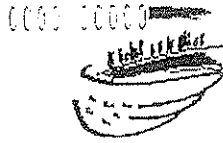
Restiamo a disposizione per ogni ulteriore chiarimento e collaborazione.

Distinti saluti.

SOLVAY CHIMICA ITALIA S.p.A.



Allegati: c.s.d.



ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Dipartimento provinciale
Livorno
via Marradi, 114
57126 Livorno
tel. 0586 283411 - fax 0586 283477
P.IVA 04686190481
www.arpat.toscana.it

- originale
- copia per conoscenza
- minuta per archivio
- unico originale agli atti

n. prot. 67408 n. 01.1708 del 11.30 5/8/2008
 X 0586-721813

Alla Solvay Chimica Italia S.p.A
 Via Piave, 6
 57016 Rosignano Solvay (LI)

E p.c. Comune di Rosignano M.mo
 Via dei Lavoratori, 21
 571016 Rosignano M.mo (LI)

Provincia di Livorno
 Dipartimento dell' Ambiente e del Territorio
 U.S. Tutela dell' Ambiente
 Via S. Anna, 4
 57100 Livorno

Regione Toscana
 Settore Qualità dell'aria, rischi industriali,
 prevenzione e riduzione integrata
 dell'inquinamento
 Via Slataper, 2/8
 50134 Firenze

Azienda ASL n.6 Livorno
 Dip. Prev. U.F. PISLL
 Via Savonarola, 82
 57023 Cecina (LI)

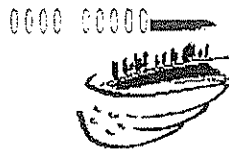
Oggetto: Piano di smantellamento della sala celle a mercurio – Parere ARPAT

In riferimento alla Vostra nota prot. GGc-ADL del 2.07.2008 relativa al piano di smantellamento della sala celle a mercurio si trasmette il rapporto allegato. Con l'occasione, si fa presente che, data la pericolosità del mercurio e la particolarità delle operazioni che dovranno essere svolte, si ritiene opportuno che il documento sopra citato venga sottoposto all'attenzione degli uffici competenti dell'Azienda ASL per le problematiche connesse con la sicurezza degli ambienti di lavoro.

Con l'occasione si porgono, distinti saluti.

Il Responsabile della U.O.P.C.A.I.

Dott. *[Signature]*



ARPAT
 Agenzia regionale
 per la protezione ambientale
 della Toscana

Dipartimento provinciale
Livorno
 via Marradi, 114
 57126 Livorno
 tel. 0586 263411 - fax 0586 263477
 P.IVA 04686190481
 www.arpat.toscana.it

- originale
 copia per conoscenza
 minuta per archivio
 unica originale agli atti

n. prot. _____ cl. _____ del _____

a mezzo: (posta ordinaria, AR, ecc.) _____

CONTRIBUTO ISTRUTTORIO RELATIVAMENTE AL
“PIANO DI SMANTELLAMENTO SALA CELLE A MERCURIO”
STABILIMENTO SOLVAY CHIMICA ITALIA S.p.A.

La Verifica di esclusione di VIA del progetto relativo alla sostituzione delle attuali celle a mercurio con quelle a membrana nell'impianto cloro soda del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare prot. DSA/2005/2003 del 11 maggio 2005 ha previsto che, a seguito della fermata dell'impianto cloro-soda con celle a mercurio, la Società Solvay Chimica Italia *“avvii le operazioni di smantellamento e bonifica dell'impianto dismesso sempre in accordo con ARPAT”*. Pertanto abbiamo proceduto a verificare quanto indicato nel documento *“Piano di smantellamento sala celle a mercurio”* trasmesso con nota prot. Solvay GGc-ADL del 2 luglio 2008.

In particolare è stata verificata la rispondenza del piano agli indirizzi operativi indicati nei seguenti documenti tecnici di riferimento:

- *“Linee Guida per l'elaborazione del piano degli interventi da effettuare per la dismissione di un impianto cloro-soda con celle di elettrolisi a catodo di mercurio”* novembre 2006.
- *“Guideline for decommissioning of Mercury Chlor- Alkali Plants”* Draft 5 of edition 5, may 2008;

Inoltre sono stati analizzati gli impatti delle varie fasi operative sulle principali matrici ambientali e valutate le attività di monitoraggio corrispondenti (sia a carico dell'azienda che di ARPAT). In merito si evidenzia quanto di seguito descritto.

Rispondenza alle indicazioni delle Linee Guida sopra citate

Le indicazioni fornite nelle Linee Guida di riferimento risultano essere state recepite nel progetto presentato. In particolare si sottolinea che, rispetto alle suddette norme, è stato introdotto un trattamento di bonifica dei materiali contaminati ulteriore e alcuni accorgimenti operativi aggiuntivi. Questi sono:

- sabbatura a umido a media pressione di tutte le superfici contaminate da mercurio per eliminare le scorie ed il primo film più contaminato. Tale operazione sarà condotta dopo una prima fase di lavaggio a bassa pressione con acqua e sarà seguita da un trattamento delle parti smantellate con una soluzione di ipoclorito di sodio. La sabbia utilizzata sarà asportata e confezionata in fusti per l'avvio a smaltimento.
- tutte le operazioni saranno condotte all'interno di una struttura metallica mobile che interesserà due celle alla volta le cui tamponature saranno realizzate con due teli di polietilene di cui quello

interno a perdere. La camera confinata sarà collegata mediante idonee tubazioni all'impianto di trattamento vapori di mercurio.

Emissioni in atmosfera

Durante tutte le operazioni di smantellamento della sala celle sarà mantenuta in esercizio l'attuale linea di aspirazione. Le correnti gassose captate saranno convogliate prima ad un impianto di trattamento costituito da un filtro a carbone attivo e quindi all'impianto di abbattimento cloro che è collegato con la nuova sala celle. Il punto di emissione è quindi il camino denominato 5/P.

Il camino 5/P storicamente era il punto di emissione della sala celle a mercurio mentre attualmente è il punto di emissione del nuovo impianto di produzione con celle a membrana. Per questa modifica è stata presentata alla Provincia di Livorno in data 14 marzo 2007 Comunicazione di modifica non sostanziale. Nell'allegato C della documentazione trasmessa, relativo alla linea di aspirazione, è stato sinteticamente descritto quanto relativo al sistema di abbattimento del mercurio.

La scelta di un filtro a carbone attivo per l'abbattimento dei vapori di mercurio è ritenuta valida.

Per quanto riguarda il monitoraggio dell'emissione si ritiene necessario che:

- all'avviamento delle attività di bonifica della sala celle sia effettuato un autocontrollo per verificare l'efficacia dei sistemi di abbattimento;
- per tutta la durata delle operazioni di smantellamento della sala celle siano comunque effettuati autocontrolli al camino ogni tre mesi.

I campionamenti delle emissioni in atmosfera (autocontrolli) dovranno essere effettuati dal Gestore nelle condizioni di esercizio più gravose (quali ad esempio operazioni di sabbatura delle celle, svuotamento dei disammalgatori ecc.).

Il Gestore dovrà far pervenire con almeno 15 giorni di anticipo all'ARPAT- Dipartimento Provinciale di Livorno - la comunicazione con le date in cui intende effettuare gli autocontrolli suddetti in modo da poter presenziare alle operazioni. Il Gestore dovrà inoltre trasmettere appena disponibili i risultati dei campionamenti ad ARPAT.

I sistemi di abbattimento dovranno essere mantenuti in continua efficienza. Ogni interruzione del normale funzionamento degli impianti di abbattimento (manutenzione ordinaria e straordinaria, malfunzionamenti) dovrà essere annotata su un apposito registro, riportando motivo, data e ora dell'interruzione, data ed ora del ripristino e durata della fermata in ore. Il registro deve essere tenuto a disposizione dell'Autorità competente.

Scarichi idrici

Gli scarichi liquidi generati durante le operazioni di smantellamento della sala celle saranno trattati nell'esistente impianto di demercurizzazione ancora attivo. La portata dell'effluente prevista è discontinua e dell'ordine di 0-50 m³/h con un valore di pH compreso tra 1.5 e 1.8. Potranno essere presenti tracce di H₂O₂ derivanti da un trattamento di neutralizzazione dell'acido solfidrico. L'acido solfidrico deriva dal NaHS residuale utilizzato nel trattamento di inertizzazione del mercurio ionico, in quanto, per garantire una corretta e completa flocculazione del mercurio sotto forma di HgS inerte, l'impianto opera in leggero eccesso di NaHS. Conseguentemente l'eventuale presenza di H₂S viene neutralizzata con l'introduzione di H₂O₂ in quantità stechiometrica.

Il punto di riferimento per i campionamenti risulta essere il piè di impianto della fabbricazione elettrolisi.

Anche in questo caso i sistemi di abbattimento dovranno essere mantenuti in continua efficienza. Ogni interruzione del normale funzionamento degli impianti di abbattimento (manutenzione ordinaria e straordinaria, malfunzionamenti) dovrà essere annotata su un apposito registro, riportando motivo, data e ora dell'interruzione, data ed ora del ripristino e durata della fermata in ore. Il registro deve essere tenuto a disposizione dell'Autorità competente.

0000 00000

ARPAT – Dipartimento provinciale di Livorno, via Marretti 114 – 57126 Livorno – Tel: 0586.263411, Fax: 0586.263477

ARPAT effettuerà i campionamenti a piè di impianto con la periodicità prevista dall'attuale autorizzazione provinciale per gli scarichi. Si riserva altresì la facoltà di effettuare ulteriori ispezioni per verificare la corretta manutenzione dei sistemi di abbattimento e l'utilizzo dei registri relativi.

Rifiuti

Quanto indicato nel piano in relazione alla gestione dei rifiuti prodotti durante le operazioni di smantellamento della sala celle risulta condivisibile. ARPAT si riserva la facoltà di effettuare alcune ispezioni per il controllo di quanto dichiarato.

Impatto acustico

Durante le attività di smantellamento della sala celle la Società valuterà l'eventuale aggravio di impatto acustico verso l'ambiente esterno in adempimento al D.M. 447/99. Al momento comunque non ci sono elementi che portino a concludere che l'attività possa comportare la modifica dell'impatto acustico dello stabilimento.

Messa in sicurezza dell'impianto

Relativamente infine alle operazioni di messa in sicurezza dell'impianto sala celle a mercurio messe in atto dal Gestore in attesa dell'avvio delle operazioni di smantellamento si sintetizza di seguito quanto rilevato nel corso del sopralluogo effettuato tecnici ARPAT presso l'impianto in data 30 giugno 2008. E' stato effettivamente verificato che attualmente l'impianto è:

- in sicurezza elettrica;
- le celle sono state completamente svuotate e bonificate dei relativi fluidi di processo, lavate e riempite con acqua;
- le tubazioni ed altri apparecchi connessi sono stati svuotati dei liquidi di processo.

Nel corso del sopralluogo si è inoltre presa visione:

- delle aree a piano terra dell'impianto che saranno adibite allo stoccaggio temporaneo dei rifiuti;
- delle vasche in cui sarà effettuato il trattamento di decontaminazione con ipoclorito di sodio;
- del camino 5/P a cui saranno convogliate tutte le emissioni in atmosfera opportunamente trattate derivanti dalle operazioni di smantellamento;
- del pozzetto di prelievo degli scarichi liquidi dell'unità elettrolisi (piè di impianto).

Conclusioni

L'analisi del "Piano di smantellamento della sala celle a mercurio" e il sopralluogo effettuato presso l'impianto ci permettono di esprimere parere positivo in merito alle operazioni che la Società ha previsto di attuare per la bonifica dell'area dell'impianto.

Data però la pericolosità del mercurio e la particolarità delle operazioni che dovranno essere svolte si ritiene opportuno che il documento sopra citato venga sottoposto all'attenzione degli uffici competenti dell'Azienda ASL per le problematiche connesse con la sicurezza degli ambienti di lavoro.

Elaborazione

Ing. Francesca Andreis
Francesca Andreis

data 04/08/2008

Approvazione

Dott. Guido
Guido

data 04/08/2008