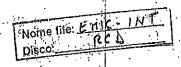
# Con riferimento alla richiesta di integrazioni n. 10, si riporta l'elenco della documentazione di archivio (di cui si fornisce copia) afferente il "filone normativo" delle autorizzazioni concernenti le emissioni in atmosfera dei tre impianti

SOCIETA': SOLVAY S.A. (Sede secondaria per l'Italia), poi SOLVAY CHIMICA ITALIA S.P.A. (dopo il conferimento dei rami d'azienda con effetto dal 1º maggio 1999)

PERIODO/DATA	SOCIETA'/DOCUMENTO	NOTE
31 luglio 1989	SOLVAY S.A.  Domanda artt. 12 e 13  Fonte: Volume I e Volume II	Domanda Allegato 7 (CLM) Allegato 8 (UE)
16 luglio 1990	SOLVAY S.A. Progetto di adeguamento	Progetto
27/07/1992	SOLVAY S.A.  Presentazione progetto definitivo adeguamento CLM	Documento
28/11/94	SOLVAY S.A. Comunicazione a Provincia L.R. n. 33/1994	Elettrolisi Clorometani
28/01/2002	Comunicazione a Provincia (UE + Ricerche)	Lettera +2 Schede
14/03/2007	Comunicazione a Provincia e Regione	Documento

SOCIETA': INTEROX CHIMICA S.P.A., poi SOLVAY INTEROX S.P.A., poi SOLVAY CHIMICA ITALIA S.P.A (con acquisizione rami d'azienda dal 1º maggio 1999).

PERIODO/DATA	SOCIETA'/DOCUMENTO	NOTE
31 luglio 1989	INTEROX CHIMICA S.P.A. Domanda artt. 12 e 13	Domanda Allegato 1 (Acqua Ossigenata) Allegato 2 (Perborato di sodio)
16 luglio 1990	INTEROX CHIMICA S.P.A. Progetto di adeguamento	Progetto
28/09/1990	INTEROX CHIMICA S.P.A. Acqua Ossigenata Documentazione presentata ai sensi DL n.215/1990	Documento
24/04/1991	INTEROX CHIMICA S.P.A. Acqua Ossigenata Progetto di adeguamento definitivo	Documento
20/08/1992	INTEROX CHIMICA S.P.A. Acqua Ossigenata	Documento
19/08/1993	INTEROX CHIMICA S.P.A. Perborato di sodio e Percarbonato di sodio	Documento + Lettera Regione Toscana IV.A/21307 ('93) del 1 SET 1993
28/11/94	SOLVAY INTEROX S.P.A. Comunicazione a Provincia L.R. n. 33/1994	Acqua ossigenata Perborato di Sodio e Percarbonato di sodio
21/05/1996	SOLVAY INTEROX S.P.A. Comunicazione a Provincia	Documento
14/05/1997	SOLVAY INTEROX S.P.A. Comunicazione a Provincia	Documento



### AL SIGNOR PRESIDENTE DELLA REGIONE TOSCANA - FIRENZE

La sottoscritta SOCIETA INTEROX CHIMICA S.p.A., con sede in Rosignano Solvay, Via Piave 6, iscritta nel Registro delle Società presso il Tribunale di Livorno al nº 5170, codice fiscale 001043440492 in persona del suo legale rappresentante la Ing.Alessandro Silva nato a Perugia il 6.7.33, residente in Rosignano Solvay, Via Piave 10, Direttore dello Stabilimento di Rosignano,

#### chiede

il rilascio dell'autorizzazione provvisoria alla prosecuzione delle emissioni in atmosfera, ai sensi dell'art. 12 del DPR n°203 del 24 maggio 1988, singolarmente per ciascun impianto di seguito descritto:

- Acqua ossigenata (allegato 1)
- Perborato di Sodio (allegatò 2)
- Allega alla presente domanda :
- Relazioni tecniche relative a ciascuno degli impianti sopraindicati (allegati 1 e 2), con indicazioni per contenere le emissioni atmosferiche.
- Planimetria generale R.29765/6<sup>(II)</sup> (scala 1:5000) nella quale sono evidenziati, oltre al complesso dello Stabilimento di Rosignano, gli edifici con le loro altezze in un raggio di 500 m (allegato 3).

Al solo scopo di meglio descrivere il funzionamento degli impianti sopra illustrati, si allega inoltre una relazione tecnica dell'unità di servizio: "produzione di azoto, aria compressa, aria strumenti" i cui fluidi sono utilizzati in detti impianti, e dalla quale comunque non si originano emissioni inquinanti (allegato 4).

Con ossequi.

Allegati : nº 4 c.s.d.

Rosignano Solvay, 13 30/6619889

RCD/GCf

INTEROX CHIMICA S.p.A. STABILIMENTO DI ROSIGNANO IL DIRETTORE

A. SILVA

COPIA PER ARCHIVIO CRONOLOGICO

Meg

#### AL SIGNOR PRESIDENTE DELLA REGIONE TOSCANA - FIRENZE

La sottoscritta Società Solvay & C.ie S.A., con sede per l'Italia in Rosignano Solvay, Via Piave 6, iscritta nel Registro delle Società presso il Tribunale di Livorno al nº 1535, codice fiscale 00089900492, in persona del suo legale rappresentante Ing. Alessandro Silva nato a Perugia il 6.7.1933 residente in Rosignano Solvay, Via Piave 10, in qualità di Direttore degli Stabilimenti di Rosignano

#### chiede

- il rilascio dell'autorizzazione alla prosecuzione delle emissioni in atmosfera, ai sensi dell'art. 12 del DPR n°203 del 24 maggio 1988, singolarmente per ciascun impianto di seguito descritto:
- Carbonato di Sodio (allegato 1)
- Bicarbonato di Sodio (allegato 2)
- Cloruro di Calcio (allegato 3)
- Concentrazione Soda caustica (allegato 4)
- Vapore d'acqua ed energia elettrica (allegato 5)
- Polietilene (allegato 6)
- Clorometani e Acido cloridrico (allegato 7)
- Cloro, Idrogeno, Lisciva caustica e Ipoclorito di Sodio (allegato 8)
- Stoccaggio Etilene (allegato 9)
- Movimentazione del Calcare (allegato 10)
  - Clarene (allegato 11)

- Impianto sperimentale Poliolefine (allegato 12)
- Impianto sperimentale Elettrolisi (allegato 13)

Allega alla presente domanda :

- Relazioni tecniche relative a ciascuno degli impianti sopraindicati (allegati da 1 a 13), con indicazioni per contenere le emissioni atmosferiche.
- Planimetria generale R.29765/6<sup>(II)</sup> (scala 1:5000) nella quale sono evidenziati, oltre al complesso degli Stabilimenti di Rosignano, gli edifici con le loro altezze in un raggio di 500 m (allegato 14)
- Planimetria generale R.4932(III) (scala 1:2000) nella quale è evidenziato il Cantiere di S.Carlo e gli edifici con le loro altezze per un raggio di 500 m (allegato 15).

Al solo scopo di meglio descrivere il funzionamento degli impianti sopra illustrati, si allega inoltre una relazione tecnica dell'unità di servizio: "produzione di azoto, aria compressa, aria strumenti" i cui fluidi sono utilizzati in detti impianti, e dalla quale comunque non si originano emissioni inquinanti (allegato 16).

Con ossequi.

Allegati : nº 16 c.s.d.

Rosignano Solvay, lig34/60608989

RCD/GCf

SOLVAY & C.10 S.A. STABILIMENTI DI ROSIGNANO. IL DIRETTORE

TIME TO THE LOGICO

A. SILVA

#### Allegato 7

IMPIANTO: FABBRICAZIONE DEI CLOROMETANI E ACIDO CLORIDRICO RELAZIONE TECNICA: Indice degli elaborati

- 1. Descrizione dell'ubicazione dell'impianto industriale
- 1.1. Per lo stralcio della mappa topografica (1:5000) vedasi Allegato n. 14 alla DOMANDA DI AUTORIZZAZIONE (V. dis. R. 29765/6 II )
- 1.2. Planimetria generale dell'impianto (in scala 1: 500 )
   nella quale sono indicati i punti di emissione
   (V.dis. R. 29765/16 )
- 2. Descrizione del ciclo produttivo
- 2.1. Descrizione dettagliata del ciclo produttivo
- 2.2. Schema a blocchi
- 2.3. Elenco delle materie prime
- 2.4. Elenco dei prodotti finali
- 2.5. Elenco dei combustibili
- 2.6. Descrizione degli impianti termici adibiti a riscaldamento indiretto
- 3. Descrizione delle tecnologie adottate per prevenire l'inquinamento
- 3.1. Indicazioni sulle tecnologie adottate
- 3.2. Informazioni relative agli impianti di abbattimento

- 4. Qualificazione, quantificazione e caratteristiche delle emissioni in atmosfera
- 4.1. Informazioni relative ad ogni emissione : 5/D; 5/H; 5/I; 5/L; 5/T; 5/U.
- 4.2. Quadro riassuntivo delle emissioni
- 5. Prescrizioni alle quali sono già soggette le emissioni dell'impianto (ex. D.P.R. n. 322/1971)
- 5.1. Prescrizioni già ricevute
- 5.2. Dichiarazione che le emissioni dell'impianto non sono soggette a prescrizioni
- 6. Indicazioni sul tipo di intervento per contenere le emissioni.

IMPIANTO : FABBRICAZIONE DEI CLOROMETANI E ACIDO CLORIDRICO
RELAZIONE TECNICA : Indice degli elaborati

- 1. Descrizione dell'ubicazione dell'impianto industriale
- 1.1. Per lo stralcio della mappa topografica (1:5000) vedasi Allegato n. 14 alla DOMANDA DI AUTORIZZAZIONE (V. dis. R. 29765/6 II )
- 1.2. Planimetria generale dell'impianto (in scala 1: 500 )
   nella quale sono indicati i punti di emissione
   (V.dis. R. 29765/16 )
- 2. Descrizione del ciclo produttivo
- 2.1. Descrizione dettagliata del ciclo produttivo
- 2.2. Schema a blocchi

1

- 2.3. Elenco delle materie prime
- 2.4. Elenco dei prodotti finali
- 2.5. Elenco dei combustibili
- 2.6. Descrizione degli impianti termici adibiti a riscaldamento indiretto
- 3. Descrizione delle tecnologie adottate per prevenire l'inquinamento
- 3.1. Indicazioni sulle tecnologie adottate
- 3.2. Informazioni relative agli impianti di abbattimento
- 4. Qualificazione, quantificazione e caratteristiche delle emissioni in atmosfera
- 4.1. Informazioni relative ad ogni emissione : 5/D; 5/H; 5/I; 5/I; 5/T; 5/U.
- 4.2. Quadro riassuntivo delle emissioni
- 6. Indicazioni sul tipo di intervento per contenere le emissioni.

#### FABBRICAZIONE DEI CLOROMETANI

- 1. DESCRIZIONE DELL'UBICAZIONE DELL'IMPIANTO INDUSTRIALE
- 1.1. STRALCIO MAPPA TOPOGRAFICA (v. disegno R.29765/6 (II)
- 1.2. PLANIMETRIA GENERALE DELL'IMPIANTO (v. dis. R.29765/16)

### 2. DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO

L'impianto Prodotti Clorati dello stabilimento di Rosignano produce le seguenti sostanze :

- Cloruro di metile (CH<sub>3</sub>Cl) Cloruro di metilene (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) - Cloruro di metile

- Cloroformio (CHC1<sub>3</sub>) Tetracloruro di carbonio (CC1<sub>4</sub>)
- Acido cloridrico

Nell'ambito della fabbricazione si possono distinguere due cicli produttivi distinti ed indipendenti:

- 2.1. Ciclo produttivo dei clorometani (con acido cloridríco come sottoprodotto)
- 2.1.1. Ciclo produttivo dell'acido cloridrico per sintesi diretta cloro-idrogeno.

Nel seguito descriveremo separatamente i due cicli oroduttivi.

### 2.1.2. CICLO PRODUTTIVO DEI CLOROMETANI

)

I clorometani (coruro di metile, cloruro di metilene, cloroformio e tetracloruro di carbonio) vengono ottenuti per sintesi diretta ad alta temperatura di metano (CH<sub>4</sub>) e cloro (Cl<sub>2</sub>), secondo le seguenti reazioni che avvengono contemporaneamente:

Oltre ai clorometani nelle reazioni si produce anche cloruro di idrogeno.

Esiste anche una reazione secondaria per la quale si ha formazione di molecole di etano che vengono a loro volta clorurate; questi prodotti secondari (derivati clorurati dell'etano) vengono separati ed inviati per la loro lavorazione ad un altro stabilimento del Gruppo Solvay.

La sintesi è condotta in eccesso di metano che, a reazione avvenuta, dopo condensazione di gran parte dei clorometani e assorbimento del cloruro di idrogeno, viene riciclato alla sintesi, con aggiunta di reagenti puri.

I clorometani estratti, vengono separati, trattati e purificati per ottenere i prodotti finiti secondo le specifiche di mercato.

Si opera in ciclo continuo per 24 ore/giorno, mediamente per 350 giorni/anno; generalmente non si effettuano fermate annuali programmate (le fermate sono dovute essenzalmente a disservizi).

Dopo l'estensione di aprile/maggio 1989 (aggiunta di un reattore in serie ai quattro esistenti, modifica di alcune apparecchiature) la capacità dell'impianto clorometani è passata da 30 a 38 kt/anno di CLM (da notare che le modifiche apportate non comportano variazioni sulle emissioni gassose dell'impianto).

La ripartizione dei vari CLM prodotti dipende dalle condizioni di marcia che possono variare in un largo

campo, in funzione delle esigenze commerciali: i dati riportati nella presente relazione corrispondono ai valori di marcia standard più probabile dopo l'estensione di cpacità.

Si descrivono adesso più in dettaglio le varie fasi del processo con riferimento agli schemi 2.2.1.

Elemento fondamentale del processo è una navetta gassosa; l'energia necessaria alla circolazione viene fornita per mezzo di un compressore. Il gas (costituito prevalentemente da metano e cloruro di metile ed in misura minore dagli altri clorometani e inerti) compresso, umido, viene essiccato mediante un lavaggio con NaOH e uno con H2SO4, quindi, prima di andare alla sintesi, viene deviato in un circuito secondario ("condensazione secondaria o neutra") dove, con un carbonio, assorbimento con tetracloruro di estratto parte del cloruro di metile; questo, dopo essere stato separato in colonna a piatti dal CLM, di per rettifica assorbimento, viene purificato inviato, come gas liquefatto sotto pressione, ai magazzini di stoccaggio.

Per evitare accumulo di gas inerte (proveniente assieme al cloro) nella navetta gassosa, in questa sezione di impianto, viene effettuato uno spurgo (qualche m³/h) di gas: questo, dopo essere passato in una colonna a riempiemento, in controcorrente con CCl<sub>4</sub>, avente lo scopo di assorbire i clorometani presenti, viene mandato in aria.

Al gas uscente dalla "Condensazione Secondaria" viene prima aggiunto metano puro e viene quindi miscelato con cloro.

)

Il metano "chimico" usato per la sintesi, proveniente da metanodotto SNAM, in pressione, viene depurato dagli inerti e dalle impurezze organiche e inorganiche (CO<sub>2</sub>) presenti, con lavaggio alcalino e per rettifica; il freddo necessario viene ottenuto tramite salti di pressione successivi sfruttando l'effetto Joule-Thomson. Il gas di scarto viene inviato, sul collettore del metano termico, al servizio Termo-Elettrico dove viene usato come combustibile nelle caldaie.

3)

Le apparecchiature principali dell'impianto di purificazione del metano, operanti a temperature molto basse, sono situate in un contenitore frigorifugo ("Cold-Box"); il sistema è pressurizzato con una piccola portata di azoto al fine di evitare ingressi di umidità e per diluire eventuali perdite di gas naturale.

Il cloro impiegato viene prodotto per elettrolisi nello stabilimento di Rosignano (Servizio UE).
Il gas, miscelato secondo opportuni rapporti, è inviato alla sintesi termica.

Per avere un buon controllo termico (il processo è fortemente esotermico) la reazione è fatta avvenire in 3 stadi (reattori) in serie. I primi due sono costituiti da reattori a fascio tubiero a tubi concentrici in modo da avere un'intercapedine dove circolano i gas in reazione. Per il controllo e la stabilità della reazione si richiede di riscaldare i gas miscelati alla tempera tura di innesco ~300°C e, successivamente, di raffreddarli in modo da contenere la temperatura entro i 500°C.

)

) .

Il preriscaldamento avviene recuperando il calore dei gas reagiti (che vengono quindi raffreddati) e mediante una navetta dei prodotti della combustione di forni a metano.

I gas uscenti dai primi due stadi vengono miscelati con altro cloro e reagiscono uleriormente nel terzo stadio costituito da un reattore tubolare; il calore sviluppa to viene ricuperato generando vapore a bassa pressione.

I gas di sintesi, contenenti clorometani, cloruro di idrogeno, metano, inerti ed impurezze, vengono raffred dati ulteriormente ed inviati alla "Condensazione Principale o Acida" dove i clorometani più pesanti (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>), vengono estratti per condensazione, per essere poi separati fra loro e purificati.

Il gas residuo è sottoposto al'assorbimento del cloruro di idrogeno con acqua e, successivamente, prima di tornare all'aspirazione del compressore, viene trattato con NaOH per abbattere i residui di cloro sfuggito ai reattori.

L'aspirazione del compressore respira verso un gasometro avente lo scopo di compensare eventuai squilibri di pressione.

## 2.1.3. Separazione e purificazione dei clorometani (CH2C12, CHC13, CC14)

Cloruro di metilene, cloroformio e tetracloruro di carbonio, liquidi, estratti dalla navetta gassosa per condensazione, subiscono una prima separazione (colonna a piatti) in due frazioni, rispettivamente "leggeri" e "pesanti".

Questi ultimi, dopo essere stati separati dalle impurezze pesanti per evaporazione, vengono sottoposti ad un processo di fotoclorazione (reazione con cloro innescata dalla radiazione luminosa); con esso si possono in parte variare i rapporti fra i prodotti ottenuti per sintesi termica, inoltre permette di trasformare alcune impurezze leggere difficilmente separabili in composti pesanti. Il prodotto (CCl<sub>4</sub>) viene strippato, neutralizzato con lavaggio alcalino, essiccato, purificato ed inviato alle riserve magazzino.

I "leggeri" subiscono un analogo processo di fotoclorazione, stripping, neutralizzazione ed essiccamento. Due successive rettifiche permettono di
ottenere di testa il cloruro di metilene ed il cloroformio purificati. I due prodotti vengono addizionati di stabilizzanti (in particolare alcool eti
lico e amilene ed inviati alle riserve magazzino).

Possibilità di collegamenti e ricicli fra i due circuiti ("leggerei" e "pesanti") permettono di variare ulteriormente (entro certi limiti la ripartizione fra i clorometani a seconda delle esigenze di produzione.

Per quanto riguarda gli sfiati delle varie apparecchiature appartenenti ai due circuiti, parte vengono
riciclati nella navetta gassosa, parte (compresi
quelli provenienti dalle RS magazzino, dall'imballaggio e dall'infustaggio) vengono convogliati ad un
filtro a carbone, per trattenere i prodotti organici,
e poi sono inviati in aria (gli sfiati delle apparecchiature del circuito del cloruro di metilene,
prima di andare al filtro suddetto, passano in un

condensatore dove gran parte del  $\mathrm{CH_2Cl_2}$  condensa e viene recuperato).

### 2.1.4. Assorbimento e produzione dell'acido cloridrico.

Il cloruro d'idrogeno formatosi per reazione viene estratto dalla navetta gassosa per assorbimento con acqua in assorbitori a film disposti in serie. Regolando la portata di acqua si ottiene l'acido cloridrico alle concentrazioni volute (20% e 33%).

L'acido ottenuto, saturo di clorometani, viene strip pato con metano (che torna sulla navetta gassosa e inviato nelle riserve magazzino.

Gli sfiati di queste, prima di essere inviati in aria, subiscono un lavaggio con acqua per abbatterne l'acidità.

## 2.1.5. CICLO PRODUTTIVO DELL'ACIDO CLORIDRICO PER SINTESI DIRETTA CLORO-IDROGENO

L'acido cloridrico (vedere schema a blocchi dis. R.142365/3 viene prodotto per sintesi diretta bruciando cloro in eccesso di idrogeno (proveniente dal Reparto Elettrolisi dello stabilimento di Rosignano); il calore di reazione viene recuperato producendo vapore a bassa pressione.

Il cloruro di idrogeno formatosi, viene raffreddato, assorbito con acqua, in assorbitore a film, e la soluzione di acido cloridrico viene inviata nelle riserve magazzino.

L'eccesso di idrogeno, dopo essere stato lavato in uno scrubber ad acqua, va in aria.

Questo ciclo produttivo marcia in discontinuo (perio dicamente) per integrare, a seconda delle richieste di mercato o del fabbisogno interno dello stabilimento, l'acido cloridrico ottenuto nel ciclo produttivo dei clorometani.

2.3. Elenco materie prime utilizzate in ogni fase del CICLO PRODUTTIVO CLOROMETANI

)

1

Materia prima	[ kg/h _1	ktonn/anno
		****
Metano depurato	1090	{ 6.5
Cloro	8057	67.7
Stabilizzantí	1.8 - 3	1 0.015 - 0.025
NaOH 22%	178	1.5 - 2
	<u> </u>	!
	1	**
		1
	] 	1
	!	<u> </u>
	1	1
	; 	• !
		]
•	1	1

2.3.1 Étenco materie prime utilizzate in ogni fase del CICLO PRODUTTIVO ACIDO CLORIDRICO DA SINTESI DIRETTA CLORO/IDROGENO

! Materia prima ! !!	Kg/h	l ktonn/ anno _l
[ Ctoro	805	1 3.4
Idrogeno !	24	0.11
Acqua demineralizzata   	1680	7.01
! !		!
1 !	•	
<b>!</b> !		1 1

NOTA: dati riferiti all'anno 1988 ( 174 giorni di marcia)

)

1.(

### Elenco prodotti finali CICLO PRODUTTIVO CLOROMETANI

Prodotto finale l	Kg/h	l l ktonn/anno l
Cloruro di metile	497	1 4.2
Cloruro di metilene	1236	10.4
Cloroformia	2156	1 18.1
Tetracloruro di carbonio	662	1 5.5
Clorura di idrogeno	4144	1 34.8
: Clorometani greggi !	108	0.9
		1 1 1
		• •
		1
		i [

.4.1 Elenco prodotti finali CICLO PRODUTTIVO ACIDO CLORIDRICO DA SINTESI DIRETTA CLORO/IDROGENO

Prodotto finale I	Kg/h	ktonn/anno
Cloruro di idrogeno	828	3.5
di cui		5 9 8 4
per HCl 33%	562	2.8
per HCl 37% !	166	0.7
à 4 1		; [ !
; ; ; ; ; ; ; ; ; ; ; ; ; ; ; ; ; ; ;		\$ \$
	•	
1		\$ \$

NOTA: dati riferiti all'anno 1988 ( 174 giorni di marcia)

)

12)

2.5 Elenco combustibili utilizzati nei cicli produttivi del servizio PRODOTTI CLORATI

}

)

Combustibile	   Nm3 /ora 	! MNm3/anno !
Metano	! ! ! 310	! ! 0.93
	1 1 1 ·	
		1 1
	1	· 

Nota: marcia di 350 giorni/anno

2.6.

		IG OTHAIGH	COMBUST	EONE	/ E / T \		
F	ORNO A ME		(Rifer.		(5/T) ·		
Tempo necessario pe			1	ħ	immediato		
Tempo necessario pe	r rageiung	ere il regime:		h	2		
Certificato Prevenz	ione Incen	di n°	176/2-1	059 <b>del</b>	8,4.1984 (*)		
Certificato ricitus	installazi	orie A.N.C.C. nº		del			
Autorizzazione all'installazione A.N.C.C. n° CARATTERISTICHE GENERALI DELL'EMISSIONE			CARATTERISTICHE DEL CAMINO				
Altezza da terra	17,5		Sezione	in uscita	; <b>sq</b> 0,049		
	h/k 24		\*- + = 1 a	le di costr	acciaio		
Durata media Portata	Inc/h 600	•					
Temperatura	•c 410		Coibent	azione:			
		TERISTICHE DE			HICO		
Costruttore: FONDER	IE & OFFI	CINE DI SARONI	Grasfor	Razioni:	The state of the s		
Tipo dell'impianto:	ORE ARIA CALD	Potenzi:	alità mass	ima: kcal/h			
Wodello: FOS 6/10 (Speciale)			Pressione di bollo: kg/cmq				
Anno di Cabbricazio	<u>ne: 1</u>	962	[				
•			IATORE	V			
Potervialità massima: K	n/h Wer/h		Periodo	di funzion	asento h/g 24		
	e/h imc/h				g/a 350		
Cores no medio: k		COHRU	STIBILE				
Tigo: METANO	(gas nat	urale)	Contenu	to in peso	di ceneri:X		
				tà a 50°C			
intenuto in peso o	1 20110.4.						
.tri'dati:	LLE SOSTANZE				OU DE ESSECTATO DELL'INSTANTO		
			REFIEA	·	per le sctodiche di analisi e le co		
SOSTANZE Concentrazione		Durat	ta del orel i ( <u>sinuti)</u>	dizioni in cui sono			
SOSTANZE		, ,,,					
	oine SO2)				[bcclfcAl' gricgard		
Osaidi di zolfo (c	CSOS DAIC				prelievi, allegare certificato di ana		
Ossidi di zolfo (co Ossido di carbonio					certificato di ana		
Ossidi di zolfo (c Ossido di carbonio Ninusido di carbon Ousigeno	0				certificato di ana		
Ossidi di zolfo (co Ossido di carbonio Biossido di carbon Ossigeno (Ringelas	io				certificato di ana		
Ossidi di zolfo (co Ossido di carbonio Biossido di carboni Ossigeno (Ringelad Opnoità (Bachara	io nin)				certificato di ana		
Osaidi di zolfo (co Ossido di carbonio Biossido di carbon Ossigeno (Ringelad Opacità (Bachara Ossidi di asoto (co	io nin) ch) nine NO2)				certificato di ana		
Ossidi di zolfo (co Ossido di carbonio Biossido di carboni Ossigeno (Ringelad Opnoità (Bachara	num) ch ) num NG2)				certificato di ana		

<sup>(&#</sup>x27;) In corso rinnovo N.O.P. presentato il 18.6.85

2.6.

	PORTUGUES OF THE STREET OF THE STREET OF THE STREET	AND THE RESIDENCE OF THE PROPERTY OF THE PROPE	***************************************						· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
		INPLANTO DI	COMBUST	3701			/ E	/U)		. [
	FORNO A ME		(Rifer.	337	)	4			December of the Second	
Tempo necessario pe	r interros	pere l'esercizio	) :		ħ	j	.mmedia	ito	-	
Tempo necessario po	r raģģiung	ere il regime:			h		2		······································	
Certificato Prevenz	ione Incen	di n°	176/2-19	059	del	8.4	1.1984	(*)		·····
Autorizzazione all'	installazi	one A.M.C.C. nº	<b>(</b> 40)		del	-		: 		
CARATTERISTICHE				CARA	TTERL	STICH	E DEL C	OHIMA		
Altezza da terra	a 17,5		Sezione	in ui	scita	: <b>5</b> Q		,049	engionisti	
Durata media h/k 24			*ateria	1446	ene te	urios	a:	cclaic	•	į
Portata	Inc/h 600					CONTRACTOR AND				
Temperatura	•c 410		Coibent	noise	8:					
and the state of t		TERISTICHE PE				1100	, <del>(12 - 11 - 12 - 12 - 12 - 12 - 12 - 12 -</del>		Advious 21/2 access	
Costruttore: FONDER	IE & OFFI	CINE DI SARON	HALSELOLI	88210				**************************************		
	tola)	Potenzialită massima: kcal/h								
Modello: FOS 6/10 (Speciale)			Pressione di bollo: kg/csq				*C/			
Anno di [abbricazio	<u> </u>	7512								
		DRUC	SROTAL							***************************************
Potervialità massima: ke/h Nac/h			Periodo	di fur	ziona	went	h/g	2		
Coresno medio: k	p/h ihc/h			-6-00(10)	(A) the section of th		<u>e/ə</u>	35	<u>U</u>	
(CO CATTO TICKED)		COHUN	STIBLLE							
MEGANO	(gas nat	urale)	Contenu	toin	peso d	ii cen	cri:%			
Tipo: METANO			Viscosità a SC°C .°E				······································			
Contenuto in peso (	11 20110.8				<u></u>					
Altri dati:								s remails	AD TANTIT	,
OCHOENTRAZIONI DE	LLE SUSTANZE	COSTITUENTI L'EXISSI	are in now	wi a	NOIZIO	M DI	ESSETIVE	J (2236 24		
		Ŀ	RELIEVI				Per le	acto	diche	9
SOSTANZE Concentrazione		Ourat	a del sinu	oreli ti)	evo	li ana lizion tati (	inc	ui s	ono	
Ossidi di zolfo (co	oine SO2)			<u> </u>	_,,,,,,,,,		relie	vį, ai	lego	re
Ossido di carbonio			_				ertif			
Minusido di carboni	0		-+				isi.			
Ossigeno										
Opacità (Ringelas (Bachana	ch)									
msidi di naoto (er	and NOS)			**************************************						
Polycei incrtic som	refie					-				
Altre soutenze inqu	inanti				***************************************					
Condizioni di	riferisch	te: t • 0°C	; p ;	10	13 a	1111	oar -	and the state of t		4 التحاييميين

<sup>(\*)</sup> In corso rinnovo N.O.P. presentato il 18.6.85

## 3. DESCRIZIONE DELLE TECNOLOGIE ADOTTATE PER PREVENIRE L'INQUINAMENTO

ì

)

3.1. Le emissioni gassose relative ai due cicli di produzione del Servizio Prodotti Clorati, che non contengono
clorometani o acido cloridrico, vengono inviate direttamente in atmosfera, con opportuni condotti, senza
alcun trattamento.

Trattamenti atti a prevenire o ridurre l'inquinamento vengono effettuati su tutti gli effluenti gassosi che per loro natura contengono o possono contenere clorometani o acido cloridrico.

L'acidità contenuta negli sfiati delle riserve magazzino e dell'imballaggio dell'acido cloridrico, ed i prodotti acidi sfuggiti al'assorbimento del cloruro d'idrogeno ottenuto per sintesi diretta, vengono abbat tuti mediante lavaggio in controcorrente con acqua in scrubber a riempimento.

Le emissioni costituite da sfiati diversi di apparecchiature di riserve intermedie e riserve magazzino, da sfiati provenienti dall'imballaggio e dall'infustaggio del ciclo produttivo dei clorometani, vengono trattate con un filtro a carbone attivo, per trattenere i prodotti organici clorurati presenti.

Per quanto riguarda infine lo spurgo della navetta gas sosa, questo, prima di essere inviato in aria, viene trattato in una torre di assorbimento con tetracloruro di carbonio a -16°C.

Nei paragrafi successivi vengono descritti più in dettaglio i vari trattamenti e sistemi di abbattimento.

### 3.2. INFORMAZIONI RELATIVE AGLI IMPIANTI DI ABBATTIMENTO

3.2.1) Abbattimento acidità sfiati riserve e imballaggio HCl (5/H)

Gli sfiati provenienti dalle riserve e dall'imballaggio dell'acido cloridrico, a temperatura ambiente, aspirati da un ventilatore, vengono fatti passare in una torre a riempimento dove subiscono un lavaggio in controcorrente con acqua, e quindi inviati in aria (dis. R.142365/4).

La torre di lavaggio (dis. R.142365/5) è costituita da involucro in PVC rinforzato, di diametro 600 mm; il riempimento è costituito da strati di anelli Raschig (in PVC) e Pall (in PE). Tre distributori intermedi ripartiscono il flusso di liquido in modo omogeneo sul riempimento in modo da evitare percorsi preferenziali con bagnabilità non uniforme.

L'acqua del trattamento (circa 2 m<sup>3</sup>/h) viene inviata nella fogna "acque acide" del Servizio Prodotti Clorati.

Il sistema opera a temperatura ambiente (10;30°C) Efficienza abbattimento acidità >99,8%.

Il sistema di abbattimento marcia in continuo.

L'emissione è convogliata in atmosfera mediante un condotto di 200 mm di diametro; la sezione di sbocco è situata a quota 14,5 m dal suolo.

## 3.2.2. Trattamento messa in aria da sintesi diretta dell'acido cloridrico (5/I)

)

L'eccesso di idrogeno impiegato nella sintesi diretta Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> dell'acido cloridrico, prima di essere inviato in atmosfera viene fatto passare in uno scrubber (tor re a riempimento) dove subisce un lavaggio in controcorrente per abbattere trascinamenti e acidità provenienti dall'assorbitore a film; l'acqua di lavaggio è la stessa che viene poi inviata nell'assorbitore dove si ha l'assorbimento vero e proprio del cloruro d'idrogeno e la formazione dell'acido cloridrico alla concentrazione voluta (in base alla quantità di acqua inviata) - dis. 142365/6.

Lo scrubber di lavaggio è costituito da una torre (dis. 142365/7) in grafite, diametro = 500 mm. Il riempimento è costituito da anelli Raschig in PE, 2", per un'altezza di circa 5,2 m.

La portata dell'emissione gassosa è funzione della marcia dell'impianto di sintesi e dell'eccesso di idrogeno.

A marcia massima (produzione = 33 t/giorno MCl 100%,  $Cl_2 = 410 + 420 \text{ Hm}^3/\text{h}$  e  $H_2 = 450 + 460 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ) si ha una portata all'emissione di 30+40 Nm3/h.

Generalmente si opera su questi valori e non si scende quasi mai a marce inferiori a 18+20 t/giorno (con portata all'emissione di 15+25 Nm /h).

Il gas esce dal sistema a temperatura ambiente, e viene convogliato in atmosfera con tubazione da 100 mm (sezione di sbocco a cuota 36 m).

## 3.2.3. Abbattimento composti organici clorurati su spurgo navetta gassosa (5/D)

La navetta gassosa oltre al metano di riciclo contiene dei clorometani (in particolare  $\text{CH}_3\text{Cl} \simeq 20\%$ , ed in quantità molto più basse gli altri clorometani) e inerti ( $N_2$ ,  $O_2$ ) provenienti con le materie prime. Per evitare l'accumulo di inerti, occorre effettuare un piccolo spurgo di gas.

Tale spurgo viene effettuato sul gas uscente dall'assorbimento della "condensazione secondaria o neu tra". In questo punto il gas è freddo  $(-12 \div -16\,^{\circ}\text{C})$ ed in pressione  $(2.8~\text{kg/cm}^2)$  per cui l'assorbimento risulta più facile; inoltre il gas è già stato privato di gran parte dei clorometani presenti.

La portata da spurgare (0+2 Mm³/h) viene fatta passare in un assorbitore in controcorrente con CCl<sub>4</sub> a -16°C. Il gas così trattato viene inviato in arla, mentre il CCl<sub>4</sub>, riunitosi a quello proveniente dall'assorbitore della "condensazione secondaria" viene trattato per recuperare i clorometani assorbiti e torna in ciclo.

Sia la portata del liquido di assorbimento sia la portata del gas di spurgo sono regolate dall'operatore (con FC). Dis. 142365/8).

13)

Sistema di assorbimento (Dis. 142365/9) :

colonna 168 mm diametro

)

)

Riempimento selle metalox porcellane l"

Altezza riempimento : 3,6 m Demister : 1 m

fluido di assorbimento :  $CCl_A$  T = -16°C

gas da trattare :  $Q = 0.5 \div 2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (gas secco)  $T = -12 \div -16 ^{\circ}\text{C}$  $P = 2.6 \div 2.8 \text{ Ata}$ 

Questa emissione è discontinua, periodica, con portata variabile in relazione al tenore di inerti presenti nella navetta gassosa  $(Q = 0.5 : 2 \text{ Nm}^3/\text{h})$ .

# 3.2.4. <u>Impianto abbattimento sfiati diversi clorometani</u> (5/L)

Gli sfiati provenienti da varie apparecchiature, dai magazzini, dall'imballaggio e dall'infustaggio, vengono trattati in un filtro a carbone attivo, avente lo scopo di trattenere i prodotti clorurati presenti.

Caratteristiche del filtro (vedere fig. 3.2.d.-II)

Diametro : 1210 mm h riempimento : 2000 mm

riempimento : carbone attivo NORIT-R3

volume utile : 2,2 m<sup>3</sup>

Le correnti gassose da trattare entrano dal basso del filtro ed escono dall'alto, dopo aver attraversato il letto di carbone attivo, aspirate da un ventilatore, quindi vengono emesse in atmosfera (vedere dis. R.142365/10 e R.142365/11).

E' predisposto un eiettore in caso di avaria úel ventilatore.

Periodicamente (2 volte/settimana) viene effettuata la rigenerazione del filtro; questa si esegue facendo passare vapore (più una piccola quantità di ammoniaca per neutralizzare l'acidità presente) dall'alto del filtro.

All'uscita, il vapore, con i clorometani strippati, passa in un condensatore; il condensato va in un separatore decantatore, dove si ricupera la fase pesante (clorometani) che viene inviata nel ciclo di fabbricazione. La fase acquosa, contenente clorometani (in relazione alla loro solubilità) viene inviata al sistema di trattamento degli effluenti liquidi.

La rigenerazione è seguita da una fase di raffreddamento in modo da riportare a 20÷30°C la temperatura del carbone; si effettua facendo passare aria (spinta dal ventilatore) attraverso il filtro.

}

Durante le fasi di rigenerazione e raffreddamento, della durata complessiva di circa 4:5 ore i gas da trattare (così come gli sfiati del condensatore e del decantatore durante la fase di rigenerazione) vengono aspirati dal ventilatore ed inviati direttamente in aria. Per limitare il più possibile la quantità di clorometani emessi, la rigenerazione del filtro viene effettuata di notte (la temperatura è più bassa, per cui le riserve e le apparecchiature sfiatano poco, inoltre non si hanno gli sfiati dell'imballaggio e dell'infustaggio, operazioni queste che si effettuano solo di giorno).

Per i prelievi (analisi) sono previste due prese campione da 15 mm, rispettivamente a monte ed a valle del filtro.

! Ciclo produttivo	i Sint			
l ! Emissione !	! ! 5/I	l Sfia I HCl I	ati assorbin	
			من بيون علي مايين من علي مايين م -	to the time are and the time took the time and the
Altezza da terra   sezione di sbocc   condotto di emis	della   o del    sione	m	- Andrew	30
! Superficie della ! di sbocco	sezione !	mq		0.00785
l Posizione delle l di prelievo	bocchette 1	Acce	ssibili	the data was the first that pay the thin that was the
! Temperatura di e	missione I	<b>'</b> C		20 - 30
! Portata		Nmc/h sec	chi ! max.	40 / min.5
l Velocita' allo s	sbocco I	m/s	! max.	1.51 / min.O.
Composizione degli	i inquinanti	presenti	nella emiss	ione
! Acido ct			ج   1	.62
i ! Cloro		\$ } 	< 3	.17
1			9.0	196

4.1.2 Dati di analisi o metodologia di calcolo della composizione della emissione:

)

!	т	dati	riferiti	risultano	da	rilievi	analitici	
1	-	<b></b>	1110110					
ŀ								

(\*) valore medio su analisi 1988 Idrogeno proveniente dall'Impianto Elettrolisi

4.1.		iretta HCl	/ Clorometani
			erve ed imballaggio
4.1.1	Altezza da terra della     sezione di sbocco del   m   condotto di emissione		15
	Superficie della sezione     di sbocco   mq	] 	0,0314
	Posizione delle bocchette   A	ccessibili	
	l Temperatura di emissione   'C		ambiente
	Portata   Nmc/h	secchi (	150
	Velocita' allo sbocco   m/s	1	1.42
,	Composizione degli inquinanti presen		emissione  mg/Nmc secco
	"" " " " " " " " " " " " " " " " " " "	-  	1.62
	! Cloro	1 <	3.17
	i Metano i i		975
.1.2	Dati di analisi o metodologia di calc composizione della emissione:	colo della	
	I dati riferiti risultano da rili		

! Cicl	o produttivo i i		Clorometani					
i Em	issione		}	Spurgo				
1 Alte	zza da terra de	lla I			15 day 640 Web WH 440 and 448 555	42		
l sezi	one di sbocco d otto di emissio	et i ne i	}}					
l Supe	rficie della se bocco	zione	mq		~ ~ <b>~ ~ ~ ~ ~ ~</b>	0.002		
l Posizione delle bocchett		chette	Ad	cessibil	e 	د الله فقط عليه يون يون يون يون . د الله فقط عليه يون يون يون .		
i Tem;	eratura di emi:	sione !	'C			-16		
1 Port	iata		Nmc/h	secchi l				
i Vel	ocita' allo sbo	co !	m/s	1	0,28			
Compo	sizione degli i	nquinanti	presen	•	emission	e  c secco		
 i	Cloruro di				8792			
1	Cloruro di			1	379			
	Cloroformia			1	12218			
1			onio		33000			

4.1.2 Dati di analisi o metodologia di calcolo della composizione della emissione:

1	]	ľ	đati	riferiti	risultano	đa	rilievi	a	nal:	itic	i				1
i												 	 	 	
								-				 	 		

(\*) Emissione discontinua, periodica.

	Ciclo produttivo			Clorometa	ni
	Emissione	5/L	!	Clorometa	aria sfiati diversi ni
1.1	l Altezza da terra de l sezione di sbocco de l condotto di emission	et l.	n	       	42
	Superficie della se   di sbocco	zione !	mq	1	0.00785
	! Posizione delle boc ! di prelievo	chette !		Accessi	
	! Temperatura di emis	sione !	, C	]	ambiente
	Portata		Nmc/h	secchi !	max. 420
	! Velocita' allo sboc	co l			
	! Velocita' allo sboc Composizione degli in ! Composto	quinanti	m/s	nti nella	max. 16.5 emissione mg/Nmc secco
	Composizione degli in	quinanti	m/s	nti nella	max. 16.5 emissione
	Composizione degli in  Composto	quinanti  etile	m/s	nti nella	max. 15.5 emissione mg/Nmc secco
	Composizione degli in  Composto Cloruro di m	quinanti  etile	m/s	nti nella	max. 16.5 emissione mg/Nmc secco
	Composizione degli in  L Composto  Cloruro di m  Cloruro di m	quinanti 	m/s prese	nti nella	max. 16.5 emissione mg/Nmc secco 2390 39835
. 2	Composizione degli in  Composto Cloruro di m	quinanti etile etilene di carbo	m/s prese	nti nella	max. 16.5  emissione  mg/Nmc secco 2390 39835 7569 2609

QUALIFICAZIONE, QUANTIFICAZIONE E CARATTERISTICHE DELLE EMISSIONI IN ATMOSFERA 4.1. Clorometani 1 Ciclo produttivo 1 Emissione 5/T | Forno a CH4 (307) l Posizione delle bocchette l d = 25 mm l di prelievo l uscita forno ! Nmc/h secchi ! 500 ! Composizione degli inquinanti presenti nella emissione Anidride carbonica ! 196428 Dati di analisi o metodologia di calcolo della composizione della emissione: Si allegano i risultati di calcolo

4.1.					*****		 I
	: ! Cicto produttivo !	Clorometani					
	! ! Emissione !	   5/U 	   	Forno	a CH4 (337	7)	] ]
4.1.1					the puller state of the third will alone and we		
	! Altezza da terra e ! sezione di sbocco ! condotto di emiss	M	*		17.5	   	
	l Superficie della : l di sbocco	l l mq	as had had bade bade they are they been		0.049	   	
	l Posizione delle b l di prelievo	 		   			
	i Temperatura di em	issione	ı 'C		l	410	
	l Portata '	aa am an ah ar ed ee ee ee	Nmc/h	secchi		500	
	l Velocita' allo sb	occo	l m/s		1	7.1	. }
	Composizione degli	inquinant	i prese	nti nella	emissione	may yap man san yap gag gag gap sah kah kah kah	~ ~ ~ *
	! Composto			1	mg/Nmc	secco	
	Anidride c 	arbonica	on an out out up inc, and		196428	als mak dek top typ yp op om fam 100 typ typ	
4.1.2	Dati di analisi o met composizione della en	odologia nissione:	di calc	olo della		***	. 44.
	   Si allegano i ris 	sultati di	calcol	o			!

Portata gas secco. uscita =  $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$   $CO_2$  nel gas secco in usita :  $CO_2 = \frac{0.1}{22.4} \times 44 \times 1000000 = 196428 \text{ mg/Nm}^3$ 

)

27)

#### 4.1.2. NOTA:

DETERMINAZIONE COMPOSIZIONE EMISSIONI 5/T e 5/U

Si determina la composizione delle emissioni 5/T e 5/U per calcolo su reazione stechiometrica.

Alimentazione forni :

Reazione (stechiometrica)

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

	ļ 1	N <sub>2</sub>	o <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>		H <sub>2</sub> O
Ingresso	Nm3/h kmoli/h	434,5	115,5	50 2,23	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	-
L L	knoli/h · Nm3/h			0	2,23 50	4,46
Uscita   	Compos.su				10	
	8	86,9	3,1 		T. V.	]

l Ciclo Produttivo t	ani :	roj)	ometani	!
! Punto di emissione		5	/0	!
! ! Grigine e provenie?	) ) 1	   Forno a CH(	(337)	!
1 01		2	<b>(</b>	
! Ourata !!	]	3	50	į
l Indicazione impian l abbattimento	! !		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	!
l Composizione emissi l corrente di massa d l inquinanti emessi	g/h ! I	ng/kn3	g/h   g/h	
Cloruro di meti   Cloruro di meti   Cloruro di meti   Cloroformio   Tetracloruro di   Cloro   Acido cloridric   Mercurio   Idrogeno   Metano   Anidride carbon     Altezza da terra de   sbocco del condotto   dell'emissione (m)	- 4	- - - - - 196428	9,8214	
! Superficie della se ! sbocco (mq)		0.0	49	!
!   Posizione delle bo   prelievo 		ACCESSIB	ILE :	
l Temperatura di emi	s !	41		!
! Portata (Knc/h sec	d 1	5(	10	!
l Velocita' allo sbo		ð.	\$	!
	1			

<sup>(#)</sup> L'inpianto marc (##) Emissione disco

5. PRESCRIZIONI ALLE QUALI SONO GIA' SOGGETTE LE EMISSIONI DELL'IMPIANTO (ex. D.P.R. n. 322/1971)

### 5.1. Prescrizioni già ricevute

Ciclo produttivo : Sintesi diretta HCl

Punto di emissione (sigla) : 5/I

Origine e provenienza : sfiati assorbimento HCl

Tipo e data dell'atto : nota del Comune di Rosignano

M.mo n. 408 dell'11.1.1977

Estremi parere CRIAT : seduta del 7.12.1976 (lettera 28704/21/F CRIAT prot. n.

16/I/LI del 14.12.1976)

Limite fissato per l'inquinante emesso : L'emissione, discontinua, di cloro e acido cloridrico deve essere rispettivamente, inferiore a :

10 mg/Nmc e

1 mg/Nmc

per una portata di 400 Nmc/h

(dati Solvay)

Periodicità rilevamenti : ---

Prescrizioni aggiuntive : nessuna

-:-

N.B.: A seguito del parere CRIAT espresso nella seduta del 19.12.1984 (e notificato il 23.1.1985) che prescriveva alla Soc. Solvay l'invio al CRIAT di una relazione tecnica "attuale" delle emissioni in concernente la situazione atmosfera dello stabilimento, la stessa Soc. presento, in data 20.3.1985 al Comune di Rosignano M.mo ed al CRIAT, la "denuncia delle emissioni gassose".

Le caratteristiche dell'emissione risultarono al punto 2.5.2. della "denuncia" del 20.3.1985.

Non ne segui alcuna prescrizione.

Ciclo produttivo : Sintesi HCl/Clorometani

Punto di emissione (sigla) : 5/H

Origine e provenienza : Sfiati riserve ed imbal-

laggio HCl

Tipo e data dell'atto : nota del Comune di Rosignano

M.mo n. 408 dell'11.1.1977

Estremi parere CRIAT : seduta del 7.12.1976 (lettera CRIAT prot. n. 28704/21/F

CRIAT prot. n. 28704/21/116/I/LI del 14/12/1976)

Nel prosieguo, a seguito del parere CRIAT espresso nella seduta del 19.12.1984 (e notificato il 23.1.1985) che prescriveva alla Soc. Solvay l'invio al CRIAT di una relazione tecnica concernente la situazione "attuale" delle emissioni in atmosfera dello stabilimento, la stessa Soc. Solvay, presento, in data 20.3.1985 al Comune di Rosignano M.mo ed al CRIAT, la "denuncia delle emissioni gassose".

Le caratteristiche dell'emissione risultarono ai punti 2.5.1. e 2.5.2. della "denuncia" del 20.3.1985.

Non ne segui alcuna prescrizione.

}

Ciclo produttivo : Fabbricazione dei Clorometani

Punto di emissione (sigla): 5/D

Origine e provenienza : Spurgo navetta gassosa

Tipo e data dell'atto : nota del Comune di Rosignano M.mo n. 408 dell'11.1.1977

Estremi parere CRIAT : seduta del 7.12.1976 (lettera CRIAT prot. n. 28704/21/F

16/I/LI del 14/12/1976)

Nel prosieguo, a seguito del parere CRIAT espresso nella seduta del 19.12.1984 (e notificato il 23.1.1985) che prescriveva alla Soc. Solvay l'invio al CRIAT di una relazione tecnica concernente la situazione "attuale" delle emissioni in atmosfera dello stabilimento, la stessa Soc. Solvay, presento, in data 20.3.1985 al Comune di Rosignano M.mo ed al CRIAT, la "denuncia delle emissioni gassose".

Le caratteristiche dell'emissione risultarono al punto 2.5.1. della "denuncia" del 20.3.1985.

Non ne segui alcuna prescrizione.

# 5.2. Dichiarazione di assenza di prescrizioni

Le emissioni 5/L , 5/T .e 5/U non hanno ricevuto prescrizioni specifiche.

- 6. INDICAZIONI SUL TIPO DI INTERVENTO PER CONTENERE LE EMISSIONI
- 6.1. Per contenere ulteriormente i valori dell'emissione 5/L si pensa di intervenire sostituendo l'attuale trattamento mediante filtro a carbone attivo con sistema di assorbimento con olio pesante con successivo strippaggio a vapore per il recupero nel ciclo produttivo degli inquinanti assorbiti.

CORPO CONDIZIONI DI SERVIZIO 1) Flange aventi tutti i fori dei bulloni fuori asse TABELLA DELLE 2) Distanza dalla faccia piana all'asse dell'apparecchio Natura del fluido TUBOLATURE Eventualmente le tubolature DN≤40 saranno rinforzate con 2 nervature Lunghezza FLANGE (1) UTILIZZAZIONE kg/cm<sup>2</sup> Pressione effettiva (2) TIPO PN DN Temperatura effettiva Apparecchio esposto al vento si - no CONDIZIONI D'ESECUZIONE Codice utilizzato: Pressione di calcolo kg/cm² Pressione di prova kg/cm² Temperatura min./max. (per calcolo delle pareti) Sopraspes, per corrosione mm Coefficiente di saldatura Coefficiente di sicurezza si - no Distensione Pittura Rivestimento si - no Isolamento termico TUBO \$600 CONDIZIONI DI CONTROLLO MATERIALI DVC PARTICOLARI Pressione di bollo kg/cm<sup>2</sup> INVOLUCRO, FLANGE, TUBOLATURE Temperatura di bollo DVC si - no Prova di tenuta Controllo radiografico a = Foro \$400 mm Controllo (a) dei materiali legale (b) dell'apparecchio b = FORO \$ 200 mm RIEMPIMENTI DOCUMENTI DA CONSULTARE PER I DETTAGLI Tubolature 1 RASCHIG PUC \$40 2 RASCHIG PUC \$15 Guarnizioni Bulloni 3 RASCHIG PUC \$40 Flange piane Passo d'uomo PVC \$40 Flange dell'apparecchio Sopporti dell'apparecchio 5 PALL PE \$ 50 Materie definite secondo Saldatura Tolleranza d'esecuzione corrente secondo SLV 409.20 PESI STIMATI CAPACITA' ... m³ Nominale Gli spessori, indicati a titolo indicativo, sono da definire dal costruttore. Utile: Pieno d'acqua: .....kg Questo disegno è di nostra proprietà, dovrà esserci ritornato dopo l'uso. Senza nostra autorizzaz, non può essere riprodotto ne comunicato a terzi. Totale: Disegnato: CAROTI Modifiche: (N° d'ord) SOLVAY & C' Verificatò: Società Anonima Numero Data ROSIGNANO R. 142365/5 MESSA IN ARIA RISERVE E IMBALL. ACIDO CLORIDICO Classifica : codice CLH SCRUBBER ABBATTIMENTO EFFL GASSOSI

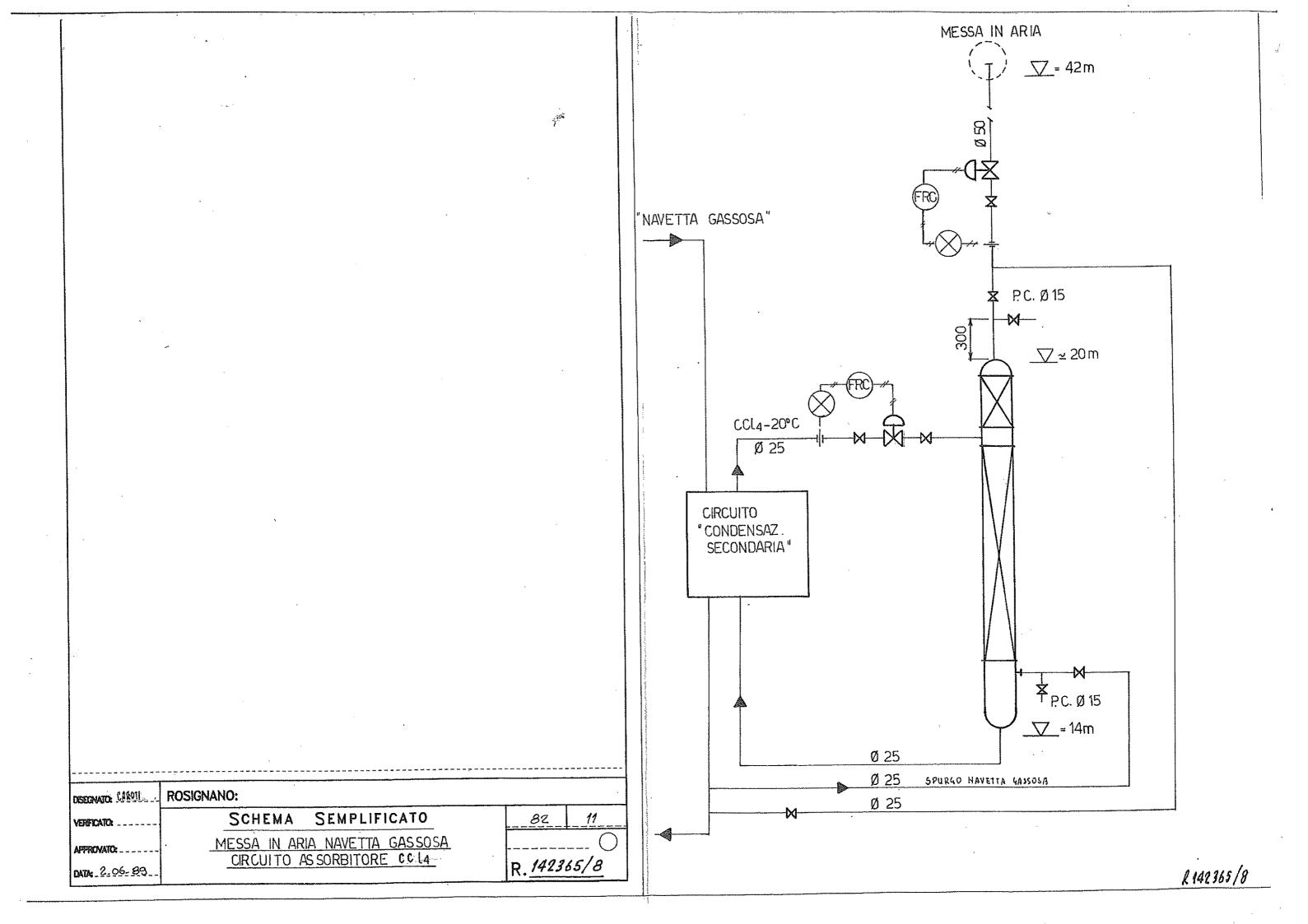
si - no

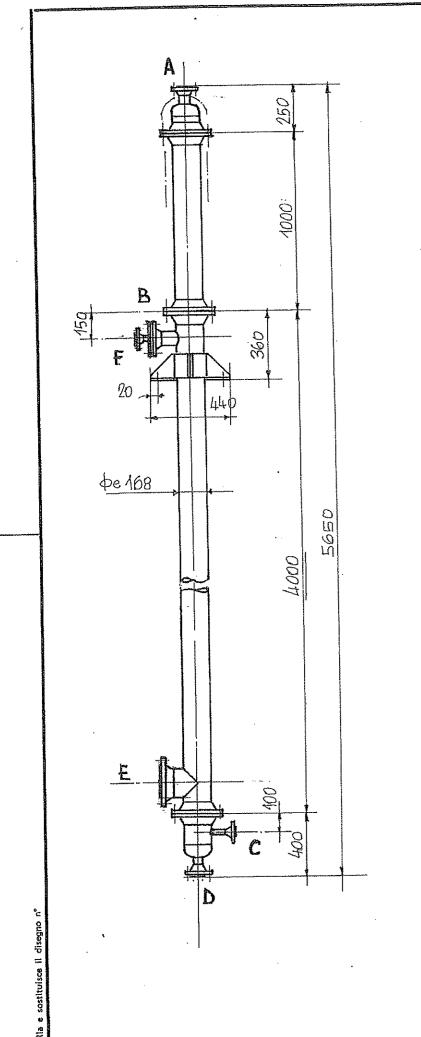
Scala

. UD/116

CONDIZIONI DI SERVIZIO CORPO 1) Flange aventi tutti i fori dei bulloni fuori asse TABELLA DELLE 2) Distanza dalla faccia piana all'asse dell'apparecchio Natura del fluido TUBOLATURE Eventualmente le tubolature DN≤40 saranno rinforzate con 2 nervature Lunghezza FLANGE (1) mm (2) UTILIZZAZIONE kg/cm<sup>2</sup> Pressione effettiva Posiz PN TIPO DN Temperatura effettiva si - no Apparecchio esposto al vento CONDIZIONI D'ESECUZIONE Codice utilizzato. Pressione di calcolo kg/cm² Ö kg/cm<sup>2</sup> Pressione di prova Temperatura min./max. (per calcolo delle pareti) Sopraspes, per corrosione mm Coefficiente di saldatura Coefficiente di sicurezza si - no Distensione Pittura Rivestimento si - no Isolamento termico \$500 CONDIZIONI DI CONTROLLO MATERIALI PARTICOLARI kg/cm² Pressione di bollo INVOLUCRO, FLANGE, TUROLATURE Temperatura di bollo GRAFITE 5295 si - no si - no Prova di tenuta Controllo radiografico Controllo (a) dei materiali legale (b) dell'apparecchio DOCUMENTI DA CONSULTARE PER I DETTAGLI RIEMPIMENTO Tubolature tubi Guarnizioni \$200 Flange plane 245 Passo d'uomo .. Flange dell'apparecchio Sopporti dell'apparecchio Disegni di dettagli Materie definite secondo Saldatura Tolleranza d'esecuzione corrente secondo SLV 409.20 PESI STIMATI . CAPACITA' Vuoto: Gli spessori, indicati a titolo indicativo, sono da definire dal costruttore. In servizio: ..... kg Pieno d'acqua: 2600 kg Questo disegno è di nostra proprietà, dovrà esserci ritornato dopo l'uso. Senza nostra autorizzaz, non può essere riprodotto ne comunicato a terzi. Totale: Disegnato: (11) SOLVAY & C' Modifiche: (N° d'ord) Verificato: Società Anonima Numero Data Data: 0 29 5 89 **ROSIGNANO** Sigla MESSA IN ARIA DA SINTESI DIRETTA HCE Classifica : codice SCRUBBER ABBATTIMENTO ACIDITÀ EFFL. GASSOSI

, UD/116





ORIENTAMENTO BOCCHELLI

360 0°

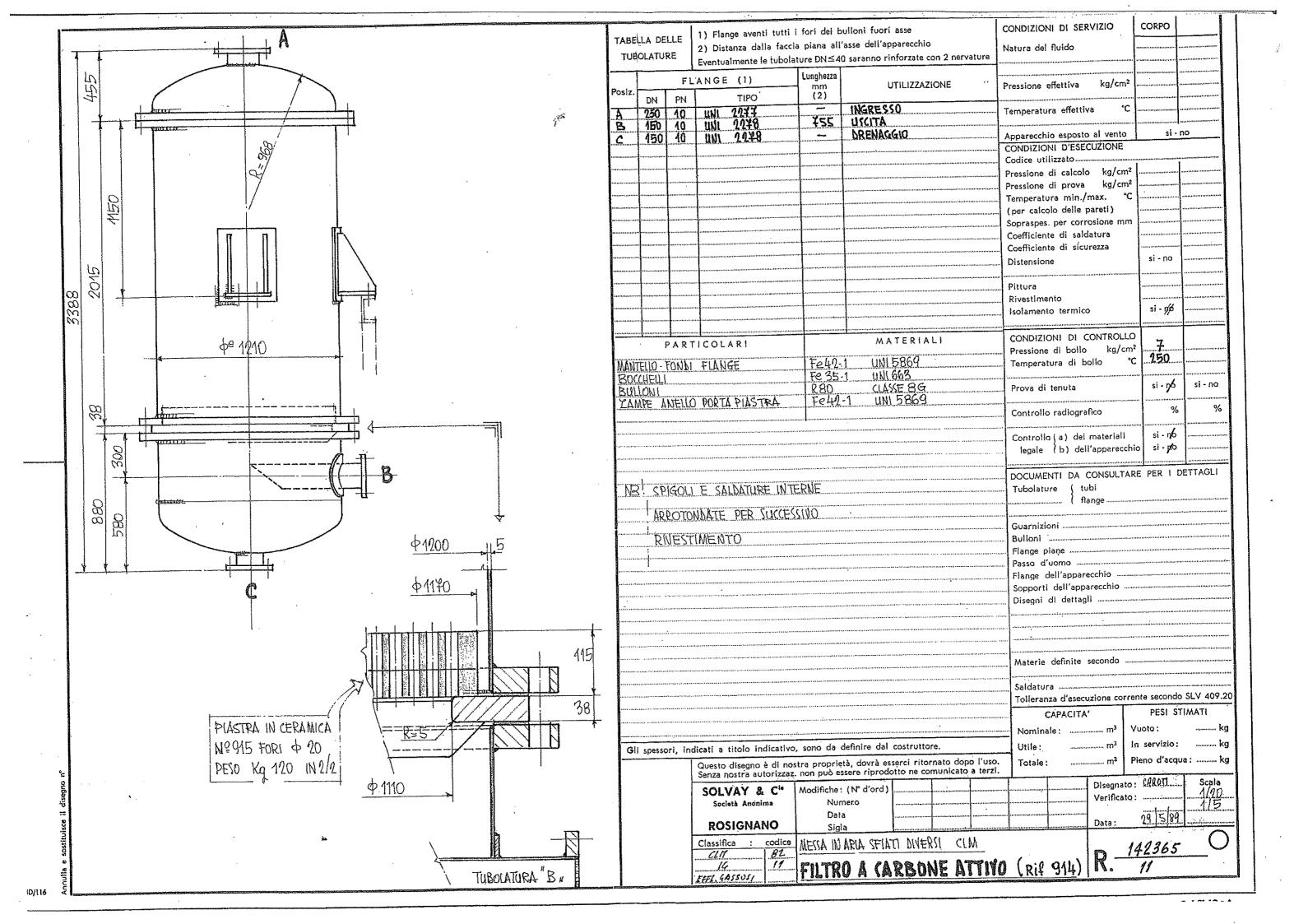
F-B

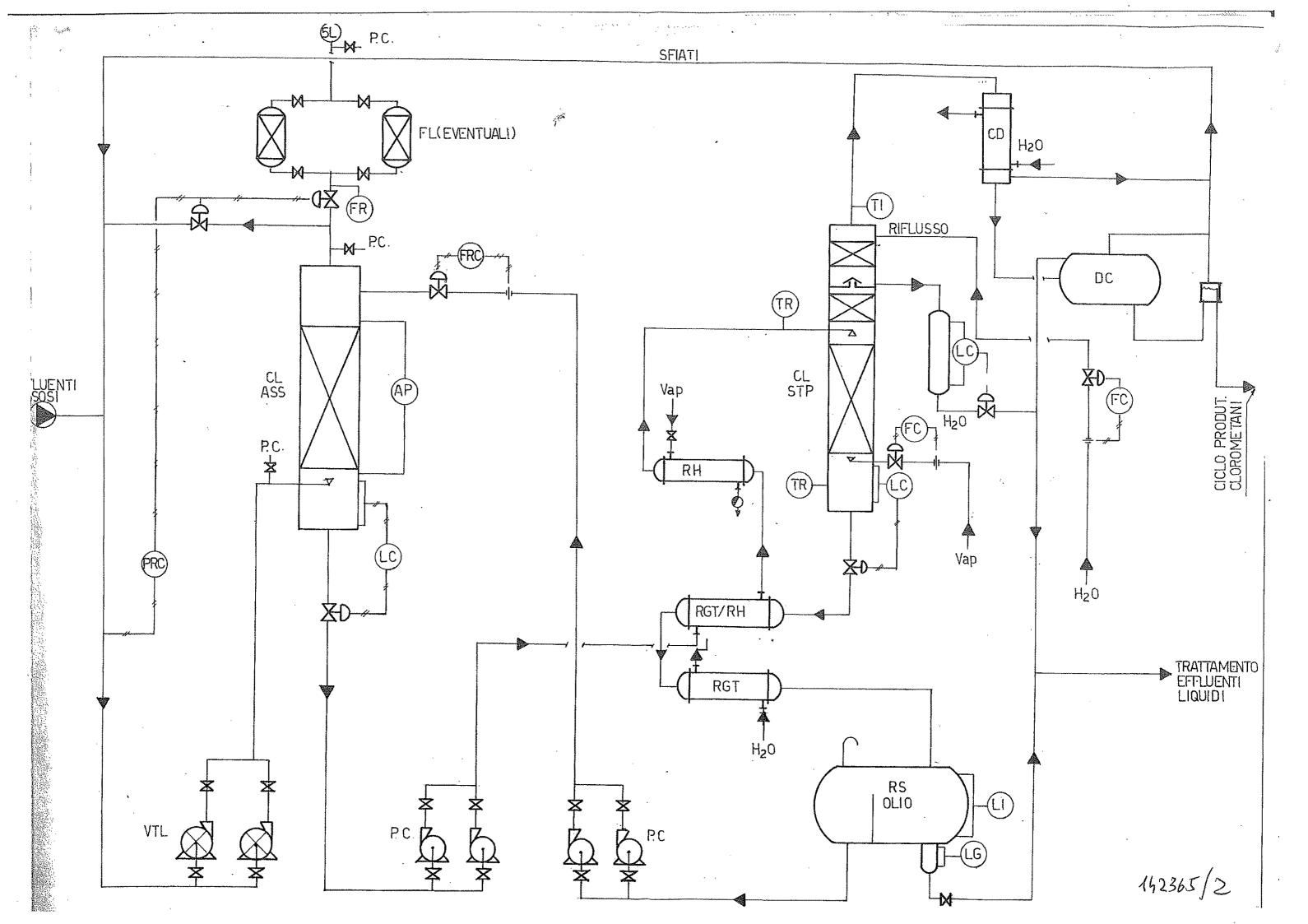
A D

180°

		1	1) Flange aventi tutti i	fori dei b	pulloni fuori asse	CONDIZIONI DI SERVIZIO	CORPO
TABELLA DELLE TUBOLATURE			a) Distanza dalla faccia	a piana all	'asse dell'apparecchio	Natura del fluido	the desirement to be a second of the second
100	ULA I UI				O saranno rinforzate con 2 nervature	***************************************	reauthoritation (Alemanian) (Heralitation (behanista))
osiz.	DN	F L PN	ANGE (1)	Lunghezza mm (2)	UTILIZZAZIONE	Pressione effettiva kg/cm²	•
	50	40	and the state of t	oralizarerahara resilablira	USCITA GAS	Temperatura effettiva °C	#\$\$\$\$\$\$PP##\$\d\$
3	80 25	40	***************************************		INGRESSO GAS	Apparecchio esposto al vento	si - no
Ď	50	40	***************************************	ļ	DSCITA CCC4	CONDIZIONI D'ESECUZIONE Codice utilizzato	happi-repiisalbeindeweindefeerdalapperd seerlangeisee
Ę	150 25	16 40	**************************************		INGRESSO CCP4	Pressione di calcolo kg/cm²	16443)116103354072847244477
			**************************************		**************************************	Pressione di prova kg/cm² Temperatura min./max. °C	
		***************************************				(per calcolo delle pareti)	/4414411441411414144144414444144441444
		,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,			a sensitivati osta (1776 ga ar na ar n	Sopraspes, per corrosione mm	
			(cricalis (bentelene)) (benedicantillaring			Coefficiente di saldatura Coefficiente di sicurezza	
**********	100	l	10 -ccd-0-21(0-)pd-11)10)d-11(d-0-2-0-)			Distensione	si - no
1931654544					the second secon	Pitivra	***************************************
*********		<u> </u>	THE PROPERTY OF THE PROPERTY O			Rivestimento	
		<b>.</b>	1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 -	***************************************	, and a supplication of the supplication of th	Isolamento termico	si - no
манент		<u>,  ,</u>			MATERIALI	CONDIZIONI DI CONTROLLO	
	•	PART	ICOLARI		MUITALVEI	Pressione di bollo kg/cm²	***************************************
**********					derinary corrections to the forest manufacture of the free from the forest field free free free free free free free fre	Temperatura di bollo °C	
(#1+)*I+1+1 154+6##4454	) 			,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		Prova di tenuta	si-no si-no
	************					Controllo radiografico	% %
						Controllo (a) dei materiali legale (b) dell'apparecchi	si - no
******						DOCUMENTI DA CONSULTAR Tubolature ( tubi	
****		*****	***************************************			Guarnizioni	nadional Egyppassell fragients estrateartificant estateartif
	.74)				,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	Bulloni	
						Passo d'uomo	A492-9 }}
					***************************************	Flange dell'apparecchio	((Canari ) )
141/13-11	************	***				Disegni di dettagli	
					1	Pro- cat-pro- cat-parameter and an arrangement and arrangement arr	
,	4.1	,,	***************************************			***************************************	
				***************************************		Materie definite secondo	,
		***********		,	***************************************	Saldatura	***************************************
						Tolleranza d'esecuzione corre	
					*	CAPACITA'	PESI STIMATI Juoto: 240. kj
		***********				14011111111111111111111111111111111111	/uoto: #J.Mki n servizio:ki
Gl	spesso	ori, inc	A	in propri	definire dal costruttore.  età, dovrà esserci ritornato dopo l'uso	O.124 m³ F	Pieno d'acqua: 395 k
	-	}	Senza nostra autorizzaz	. non puo e	issele libitodotto le comomerci e re-	i. Disegnato	CIROLL Scala
-			SOLVAY & C <sup>1</sup> *  Società Anonima	Į.	: (N° d'ord)	Verificato	
			ROSIGNANO	Da Sig	ta	Data:	79 5 89
			Classifica : codice	SPURG	O NAVETTA GASSOSA	s 14	<i>1365</i> C
Process of the last of the las			16. 11	ASSC	rbitore a ccla	_   K. —	9
			EFFL. 4ASSOSI				

d. UD/116





EMISSIONE ø 100 \_\_\_\_ ≃ 26,5 M ø 50 H20 DEMINERALIZZATA \_\_\_ ≈ 50 W P.C. Ø 25 ø 80 ø 50 ASSORBITORE -SFIATI ASSORBITORE (PRODUZIONE ACIDO CLORIDRICO)

DESERVATO: CAROTICS	ROSIGNANO:	•
AERECVIC:	SCHEMA SEMPLIFICATO	82 11
APPROVATO:	MESSA IN ARIA DA SINTESI DIRETTA HOL	
DATA: 2.06.89	SCRUBBER ABBATTIMENTO ACIDITA'	R. 142365/6

R142365/6

### Allegato 8

IMPIANTO: FABBRICAZIONE DI CLORO, IDROGENO, LISCIVA CAUSTICA E IPOCLORITO SODICO

### RELAZIONE TECNICA: Indice degli elaborati

- 1. Descrizione dell'ubicazione dell'impianto industriale
- 1.1. Per lo stralcio della mappa topografica (1:5000) vedasi
   Allegato n. 14 alla DOMANDA DI AUTORIZZAZIONE
   (V. dis. R. 29765/6 II )
- 1.2. Planimetria generale dell'impianto (in scala 1: 500 )
   nella quale sono indicati i punti di emissione
   (V.dis. R. 29765/16 )
- 2. Descrizione del ciclo produttivo
- 2.1. Descrizione dettagliata del ciclo produttivo
- 2.2. Schema a blocchi
- 2.3. Elenco delle materie prime
- 2.4. Elenco dei prodotti finali
- 2.5. Elenco dei combustibili (nota esplicativa)
- 3. <u>Descrizione delle tecnologie adottate per prevenire</u>
  l'inquinamento
- 3.1. Indicazioni sulle tecnologie adottate
- 3.2. Informazioni relative agli impianti di abbattimento

- 4. Qualificazione, quantificazione e caratteristiche delle emissioni in atmosfera
- 4.1. Informazioni relative ad ogni emissione : 5/M; 5/P; 5/Q; 5/R; 5/S
- 4.2. Quadro riassuntivo delle emissioni
- 5. Prescrizioni alle quali sono già soggette le emissioni dell'impianto (ex. D.P.R. n. 322/1971)
- 5.1. Prescrizioni già ricevute

}

)

6. Indicazioni sul tipo di intervento per contenere le emissioni

# FABBRICAZIONE DI CLORO, IDROGENO, LISCIVA CAUSTICA E IPOCLORITO SODICO

- 1. DESCRIZIONE DELL'UBICAZIONE DELL'IMPIANTO INDUSTRIALE
- 1.1. Stralcio mappa topografica (v.dis. R.29765/16 II)
- 1.2. Planimetria generale dell'impianto (v.dis.R.29765/16 I)
- 2. DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO
- 2.1. Descrizione dettagliata del ciclo produttivo con specificazione della durata (ore/giorno e giorni/anno) delle singole fasi di processo

# Principio di fabbricazione

- Elettrolisi di una soluzione di cloruro sodico.

## Preparazione soluzione NaCl

- Dopo essere stata epurata nel settore SO, la salamoia contenente ~ 300 g/l di NaCl viene filtrata e acidificata.

### Elettrolisi

ì

j

- Questa operazione viene eseguita mediante celle a mercurio e celle a membrana (celle pilota).

### Celle a mercurio

- I prodotti di reazione di questa sala sono :
- Idrogeno : che, dopo le fasi di raffreddamento, compressione e demercurizzazione, viene usato come intermedio o combustibile nello stabilimento.

- <u>Lisciva</u> <u>caustica</u> : dopo demercurizzazione, viene inviata allo stoccaggio.

- <u>Soluzione esausta</u>: dopo l'eliminazione delle tracce di cloro e di mercurio presenti, la salamoia viene scaricata verso il mare.

- <u>Ipoclorito sodico</u>: si forma per addizione di cloro "C", cioè di cloro residuo della liquefazione, alla soda caustica.

- <u>Cloro</u> : dopo filtrazione viene essiccato, compresso e liquefatto,

### Celle a membrana

I prodotti di reazione di questa sala sono :

- Idrogeno : viene emesso in aria a pressione atmosferica in quanto non possiede impurezze di mercurio.

- <u>Lisciva caustica</u>: inviata allo stoccaggio in quanto non possiede impurezze di mercurio.

- Soluzione esausta: dopo trattamento di purificazione viene saturata con NaCl e torna in ciclo.

- Cloro : viene unito a quello proveniente dalle celle a mercurio subendo gli stessi trattamenti.

# 2.1.1. Elettrolisi

La cella per la produzione di cloro, soda caustica ed idrogeno consiste di due parti: la cella di elettrolisi e il disamalgamatore.

La salamoia concentrata è alimentata alla testata di entrata della cella e viene elettrolizzata tra una serie di anodi in titanio e il catodo di mercurio che scorre lungo il fondo della cella.

Il cloro viene liberato all'anodo e trasferito al sistema trattamento cloro. Lo ione metallico sodio si scarica sul catodo formando una amalgama con il mercurio. L'amalgama fluisce per gravità dalla cella al disamalgamatore dove reagisce con l'acqua ivi immessa, producendo soda caustica e idrogeno, mentre il mercurio viene riciclato alla cella mediante una pompa di particolare costruzione. L'eventuale mancanza di mercurio nella cella dovuta ad arresto della pompa o ad altro inconveniente viene segnalato da un apposito allarme, con messa in sicurezza dell'impianto.

La soda caustica è raccolta in due serbatoi ricevitori installati sotto le celle. L'idrogeno prodotto è raffreddato in uno scambiatore di calore installato sulla testata uscita cella e quindi fluisce per essere compresso.

Il disamalgamatore si può considerare come una pila in corto circuito in cui l'amalgama è l'anodo mentre il riempimento di grafite è il catodo.

La soda caustica e l'idrogeno sono scaricati nella parte superiore del disamalgamatore mentre il mercurio è scaricato dal fondo dello stesso. La regolazione della concentrazione della soda caustica viene effettuata regolando la portata dell'acqua di reazione.

# 2.1.2. Sistema preparazione salamoia

ì

La salamoia che alimenta le celle di elettrolisi è costituita da una soluzione di cloruro di sodio ad una concentrazione di ~ 300 g/l, cioè vicina al punto di saturazione a temperatura ambiente.

La circolazione della salamoia attraverso le celle di elettrolisi è mantenuta a un valore tale da assicurare un impoverimento di circa 100 g/l di cloruro di sodio quando le celle funzionano alla capacità nominale.

Le impurezze normalmente presenti nella salamoia (Calcio - Magnesio - Ferro - Solfati) sono eliminate per mezzo di un trattamento chimico al fine di mantenere la loro concentrazione entro i valori desiderati.

La salamoia proviene da sondaggi ubicati a Ponteginori (proprietà SOLVAY) e viene trasportata via tubazione a Rosignano dove subisce un trattamento di depurazione.

La preparazione della salamoia avviene nelle seguenti fasi:

a) Depurazione della salamoia

)

)

- b) Filtrazione della salamoia
- c) Deammoniazione della salamoia
- d) Regolazione del pH della salamoia.

# a) Depurazione della salamoia

La depurazione della salamoia è effettuata nel reparto Sodiera allo scopo di eliminare dalla salamoia le impurezze fastidiose per la produzione della sodiera e nocive al funzionamento delle celle di elettrolisi.

Tali impurezze sono principalmente Calcio, Magnesio e Solfati. Il trattamento avviene mediante aggiunta dei reagenti chimici (Carbonato di sodio e Idrossido di calcio); i prodotti di reazione sono: CaSO4, CaCO3 e Mg(OH)2 sotto forma di precipitati che vengono separati in decantatori.

# b) Filtrazione della salamoia

La salamoia decantata, che arriva dal reparto Sodiera, contiene ancora un po' di solidi in sospensione; questi vengono eliminati in una batteria di filtri a sabbia.

### c) Deammoniazione della salamoia

L'eliminazione dell'ammoniaca nella salamoia si effettua in una colonna di desorbimento nella quale si immette del cloro gas diluito (<10%). Questa operazione è importante al fine di evitare la formazione nella cella di tricloruro di azoto (composto esplosivo) per reazione dei composti di ammonio col cloro.

### d) Regolazione del PH della salamoia

La salamoia deammoniata è alimentata per mezzo di pompe ai serbatoi di carico delle celle. Il pH della salamoia di alimentazione alle celle è controllato automaticamente mediante un'iniezione di HCl in modo da avere un pH di 3 - 3,5.

## 2.1.3. Trattamento della salamoia esausta

La salamoia esausta in uscita dalle celle contiene cloro e mercurio disciolti. L'eliminazione del cloro si effettua in una colonna di declorazione previa aggiunta di acido cloridrico necessario per portare il pH a circa 2.5 riducendo così la solubilità del cloro.

Sul fondo della colonna si raccoglie la salamoia declorata che viene mandata alla sezione demercurizzazione.

Quest'ultima operazione si realizza iniettando solfidrato di sodio (NaHS) che permette la precipitazione del mercurio sciolto, sotto forma di solfuro di mercurio (HgS).

La filtrazione del solfuro di mercurio avviene tramite filtri a sabbia dopo digestione in un serbatoio.

2.1.4. Sistema di raffreddamento ed essiccamento del cloro
Il cloro umido uscita celle viene lavato e
raffreddato in due stadi disposti in serie. Il primo
stadio s'effettua in uno scrubber utilizzando una
navetta d'acqua, mentre il secondo in uno scambiatore
a fascio tubiero in titanio con acqua
sottoraffreddata.

Il cloro raffreddato fluisce quindi attraverso un filtro a candele nel quale avviene l'eliminazione delle nebbie trascinate dal gas.

L'eliminazione di queste nebbie è importante al fine di ridurre lo sporcamento delle torri di essiccamento cloro e del successivo impianto di compressione e liquefazione cloro.

L'essiccamento del cloro avviene in un sistema di tre torri a riempimento nelle quali il cloro gas umido è posto in contatto con un flusso in controcorrente di acido solforico.

Nella orima torre di essiccamento la concentrazione dell'acido solforico è mantenuta ad un valore minimo del 50-55%.

Nella seconda torre di essiccamento la concentrazione di H2SO4 è posta a 78-80%.

Mella terza torre di essiccamento viene alimentata la quantità di acido solforico al 98% necessaria a mantenere nella prima torre la sopraddetta concentrazione minima di acido solforico.

L'acido solforico diluito (50 - 55%) effluente della prima torre di essiccamento viene utilizzato per acidificare le acque mercuriali da demercurizzare.

Ciascuna torre di essiccamento è completa di pompa di ricircolazione dell'acido solforico e relativo refrigerante atto a rimuovere il calore di condensazione del vapore d'acqua e il conseguente calore di diluizione dell'acido solforico.

Il cloro secco prima di esser compresso e liquefatto, passa attraverso due demister (1 di riserva) in parallelo, i quali trattengono le eventuali nebbie di H2SO4 trascinate dal gas.

# 2.1.5. Compressione del cloro

)

L'impianto di compressione cloro è dimensionato per la capacità nominale dell'impianto (350 t/giorno) ed è costituito da due compressori centrifughi in serie azionati da motore elettrico e completi di

refrigeranti interfase. Il cloro viene compresso fino a una pressione massima di 12 kg/cm2, successivamente passa attraverso un filtro che elimina eventuali tracce di tricloruro di azoto (v. Paragr. 2.1.3. punto C).

# 2.1.6. Rettifica del cloro

Questa operazione si rende necessaria a causa di esigenze di processo a valle del ciclo produttivo (utenza prodotti clorati) che non tollerano oltre un certo limite la presenza di bromo.

La rettifica avviene tramite una colonna a piatti per la separazione del bromo dal cloro. Il bollitore di questa colonna è alimentato con vapore d'acqua saturata, e la condensazione in testa è realizzata con condensatori ad acqua. Il cloro è trasferito al settore liquefazione ed il bromo, miscelato con il cloro (60-70% Cl2), viene abbattuto con una soluzione di soda caustica (il liquido risultante sarà trattato ulteriormente nell'impianto di dismutazione).

# 2.1.7. <u>Liquefazione del cloro</u>

)

La liquefazione del cloro avviene per condensazione mediante scambio termico con fluidi di processo intermedi raffreddati mediante acqua di torre nella sezione alta pressione e con l'ausilio di un impianto frigorifero ad ammoniaca nella sezione bassa pressione.

L'impianto di liquefazione cloro è dimensionato per liquefare 17 t/h di cloro con un rendimento di liquefazione non inferiore al 95%.

Il cloro liquefatto è mantenuto nei serbatoi in condizioni di pressione corrispondente all'equilibrio con la temperatura.

Gli incondensabili della liquefazione e il cloro gas residuo, sono inviati normalmente all'impianto di abbattimento del cloro (soluzione acquosa di soda caustica mantenuta costantemente in circolazione nelle colonne di lavaggio sfiati).

Il cloro liquido viene raccolto in diversi serbatoi di stoccaggio, aventi una capacità totale di 1100 t e da qui trasferito alle utenze (impianti utilizzatori, unità di evaporazione, rampe di carico imballi mobili) utilizzando la differenza di pressione tra serbatoi ed utenze (serbatoi montaliquidi).

L'evaporazione del cloro liquido avviene per scambio termico con fluidi di processo intermedi riscaldati con vapore.

# 2.1.8. <u>Ipoclorito di sodio</u>

}

L'impianto è progettato per produrre fino a 60 kt/anno di ipoclorito di sodio a 135 - 160 g/kg di cloro attivo.

L'impianto è a funzionamento discontinuo; infatti si hanno due torri in parallelo e due serbatoi di circolazione della soluzione di assorbimento di cui alternativamente uno è in inizio clorazione mentre l'altro è in fine clorazione.

Il cloro viene assorbito in una torre a riempimento di anelli in polietilene nella quale circola in controcorrente la soluzione di ipoclorito fino alla concentrazione desiderata.

L'ipoclorito in circolazione viene raffreddato in un refrigerante a piastre alimentato, d'estate, con acqua sotto- raffreddata prodotta in un impianto frigorifero a freon e, d'inverno, con acqua delle torri di raffreddamento.

Quando si è raggiunta la concentrazione desiderata in cloro attivo, l'ipoclorito viene trasferito dal serbatoio di circolazione ai serbatoi di stoccaggio, e poi il serbatoio di circolazione, viene alimentato di nuovo da soluzione caustica fresca.

La soluzione caustica, alla concentrazione desiderata, è preparata miscelando soda caustica al 50% ed acqua in un diluitore e quindi raccolta, dopo raffreddamento, in un serbatoio.

Da questo serbatoio la soluzione viene pompata ai serbatoi di circolazione.

Capacità stoccaggio ipoclorito : 560 m3.

# 2.1.9. Raffreddamento e filtrazione soda caustica

)

)

La soda caustica proveniente dai disamalgamatori è raccolta in due serbatoi ricevitori in acciaio rivestito di gomma sintetica il cui livello è regolato automaticamente, e che fanno una prima separazione del mercurio trascinato dal disamalgamatore (decantazione); da questi la soda caustica viene pompata al sistema di raffreddamento e filtrazione.

Il raffreddamento viene effettuato in un refrigerante del tipo a piastre mentre la filtrazione avviene in filtri del tipo a carbone. Quest'ultima operazione permette di ridurre drasticamente il Hg trascinato.

La soda caustica filtrata è inviata allo stoccaggio avente una capacità di 2000 m3.

La capacità nominale dell'impianto è di 530 m3/giorno di NaOH al 50%.

# 2.1.10. Raffreddamento, compressione e demercurizzazione dell'idrogeno

L'idrogeno proveniente dai disamalgamatori viene raffreddato dapprima con l'ausilio di scambiatori a piastre e successivamente in una torre dove viene messo in contatto con l'acqua che alimenterà i disamalgamatori.

In seguito l'idrogeno viene compresso a 1,5 kg/cm2 e poi raffreddato in due scambiatori.

Il primo scambiatore utilizza come fluido refrigerante acqua di torre, il secondo utilizza un ciclo frigo che porta la temperatura dell'idrogeno a +5°C. In tal modo si abbassa drasticamente il contenuto di mercurio nell'idrogeno.

L'idrogeno demercurizzato viene mandato ai vari utenti ubicati all'interno dello stabilimento. Una parte viene stoccata in 2 sfere aventi ciascuna una capacità di 1000 m3 e una pressione massima di d kg/cm2. La produzione nominale di idrogeno è di 110.000 Nm3/giorno.

## 2.1.11. Durata delle singole fasi di processo

}

Tutte le fasi del processo citate precedentemente sono a ciclo continuo.

Problemi di manutenzione impongono una fermata programmata annuale di circa una settimana, quindi l'impianto funziona per 358 giorni/anno.

# 2.2. Schema a blocchi del processo con l'indicazione dei flussi e dei singoli punti di emissione contassegnati con numero progressivo o sigle

Si allega schema a blocchi delle unità che costituiscono l'impianto (Dis. R. 173786).

2.3. Elenco materie prime utilizzate in ogni fase del CICLO PRODUTTIVO :

MATERIA PRIMA	t/h	t/anno	Fase del ciclo produttivo (1)
Salamoia depurata  Acqua demineral.  Acido solforico  Solfidrato sodico   Cloro	16,6 0,058	1192800(°°)  139605 506 499 588	(1) (5)+(10)+(16) (3) (2)+(13) (6)
Acido cloridrico		1048	(7) (8) (9)+(14)+(15) (11) (12) (17) (18)

Indicare il solo numero riferito a Dis. R.173786

)

)

<sup>(1)</sup> Indicare il so (°°) m3/h, m3/anno

# 2.4. Elenco prodotti finali CICLO PRODUTTIVO :

PRODOTTO FINALE	t/h	t/anno	Fase del ciclo produttivo (1)
Cloro	14,6	122,500	(19)
	   22(°°)	   185.500(°°)  	(20)
Ipoclorito di   sodio	4,3	35.500	(21)
Idrogeno	0,4	3.430	(22)
  Salamoia esausta	!   142(°°)	  1.192.800(°°)	(23)
  Soda caustica 30%	  0,625(°°	) 5.250(°°)	(24)
  Prodotto   dismutato	   10(°°) 	1   84.000(°°)  	(25)
   Mercurio (2)	1,45(°)	12.500 (°)	(4)

<sup>(1)</sup> Indicare il solo numero riferito a Dis. R.173786

)

## 2.5. COMBUSTIBILI

Nel ciclo di fabbricazione non è impiegato alcun tipo di combustibile.

<sup>(°)</sup> kg/h, kg/anno (°°) m3/h, m3/anno

<sup>(2)</sup> Prevalentemente sotto forma di HgS

# 3.1. Descrizione di interventi basati sulla aCozione della migliore tecnologia disponibile

Gli impianti di abbattimento relativi agli elementi Ag e Cl2 sono descritti al punto 3.2. Attualmente per il Hg, sono in fase di studio interventi che utilizzano la migliore tecnologia disponibile (v.Punto 6.).

# 3.2. Informazioni relative agli impianti di abbattimento

3.2.1. Descrizione dettagliata dell'impianto e indicazioni in merito al rendimento dell'impianto stesso in relazione alle caratteristiche chimico-fisiche degli inquinanti da abbattere.

Di seguito verranno presi in considerazione gli impianti di abbattimento relativi agli elementi menzionati al punto 3.1.

# 3/P : ABBATTIMENTO CLORO

### Dimensionamento

L'installazione è dimensionata per assorbire nel caso più grave (blocco della sala elettrolisi), tutta la produzione corrispondente a cinque minuti di marcia.

# Descrizione e funzionamento dell'installazione

L'installazione di abbattimento degli effluenti gassosi contenenti cloro comprende 2 sistemi di scrubbers attraversati in serie dal gas, il quale è successivamente messo in aria con ventilatori.

Il sistema del primo scrubber è alimentato in discontinuo con una soluzione di NaOH a 70 ÷ 100 g/l. La vuotatura del serbatoio relativo a questo sistema è fatta quando il titolo della lisciva raggiunge il valore limite di 5 g NaOH/l. Il liquido scaricato è immesso in un serbatoio di accumulo.

Il sistema del secondo scrubber, che è bagnato con un ricircolo di lisciva fresca a 100 g NaOH/l, ha una funzione di sicurezza e di riserva al primo sistema in caso di manutenzione.

Quando il primo sistema viene scaricato, (concentrazione C >5 g/NaOH/l), il suo successivo rifornimento è effettuato, trasferendovi il contenuto del serbatoio del secondo sistema che, a sua volta, viene rifornito con una soluzione fresca di NaOH a 100 g/l, formata a partire da acqua e lisciva al 20%. Un serbatoio di lisciva al 20% installato sopra gli scrubber assicura l'abbattimento del cloro in caso di emergenza (pompe di circolazione ferme).

# 6/9

)

)

## : DEGASAGGIO ESTREMITA CELLE-PILE

Questa operazione è effettuata con l'ausilio di ventilatori allo scopo di mantenere una depressione prefissata nelle celle (~50 mm H20) per evitare eventuali fuoriuscite di gas.

# Descrizione e funzionamento dell'installazione

A tutt'oggi l'abbattimento del mercurio contenuto nel gas emesso dalle casse pompe e dai filtri di demercurizzazione della lisciva, è affidato a uno scambiatore che utilizza come fluido refrigerante acqua proveniente dalle torri di raffreddamento.

Questo procedimento consente una condensazione del Hg.

L'agglomerarsi delle goccioline di mercurio formatesi per condensazione e la loro separazione è favorita da un filtro posizionato a valle dello scambiatore.

Tale filtro consente di abbattere le nebbie di mercurio condensato. Il ventilatore provvede a mantenere il grado di vuoto ottimale nelle casse pompe e a smaltire all'atmosfera i gas. Questa soluzione consente una concentrazione di Hg che va all'atmosfera da un minimo di 10 mg Hg/Nm3 aria (condizione invernale), ad un massimo di 35 mg Hg/Nm3 aria (condizione estiva).

Infatti questo intervallo è influenzato dalla temperatura dell'acqua di raffreddamento utilizzata nello scambiatore.

Attualmente è in corso un progetto (v.punto 5.) atto a migliorare sensibilmente il sistema di abpattimento Hg con l'ausilio della migliore tecnologia attualmente disponibile.

# 6/9

# : MESSA IN ARIA IDROGENO CELLE A MERCURIO

Tale messa in aria viene utilizzata solo nelle fasi di avviamento del ciclo produttivo per un tempo limitato e tuttavia sufficiente a portare la potenzialità dell'impianto al di sopra di un valore di soclia (80 KA). L'idrogeno prima di essere scaricato all'atm. viene raffreddato a circa 5°C in uno scambiatore che utilizza un ciclo frigo. In tali condizioni la concentrazione di mercurio ha un valore di 2.5 mg/Nm3 H2.





# : EMISSIONE IDROGENO DA CELLE PILOTA (CELLE A MEMBRANA)

Tale emissione è costituita solo da idrogeno in quanto le celle pilota utilizzano una tecnologia che sfrutta celle a membrana.

La produzione media totale di idrogeno è 30 Mm3/h di cui 60 Nm3/h dal punto di emissione 5/m e 20 Mm3/h dal punto di emissione 5/R.

#### 3.2.2. Disegno quotato

Di seguito vengono riportate le dimensioni delle apparecchiature costituenti l'impianto di abbattimento rispettivamente del Cl2 e del Mg con i relativi schemi semplificati. (v. Disegni allegati A.141658/1; R.141707/1; R.141650/1; R.140866/1; 2.140365/1; R.31016/5; 2.140806/12).

3.2.3. Relazione sui metodi di indagine e sugli studi eseguiti per accertare la capacità di abbattimento e il rendimento in tutte la condizioni di esercizio dell'impianto industriale

Attualmente i metodi di indagine utilizzati, relativamente agli impianti di abbattimento delle emissioni 5/P e 5/Q si basano sull'ausilio di analisi prima e dopo la sezione di abbattimento.

Wel caso dell'impianto di abbattimento dell'emissione 5/0 si sono utilizzati calcoli sulla base di dati di letteratura (es. tensione di vapore del 13 alle varie temperature).

3.2.4. Tempi e frecuenza delle operazioni di manutenzione ordinaria e straordinaria

Gli impianti di abbattimento descritti precedentemente, non avendo riserva, i tempi e la frequenza delle operazioni di manutenzione coincidono con la fermata programmata annuale descritta al punto 2.1.

In caso di necessità viene organizzata una manutenzione straordinaria con fermata dell'impianto.

3.2.5. Esistenza nei condotti dei fori per i prelievi di analisi a monte e a valle

Attualmente i fori per i prelievi di analisi esistono e sono posizionati in punti idonei e accessibili.

3.2.6. Esistenza dei condotti di scarico in atmosfera degli aeriformi nel caso che l'impianto di abbattimento sia collocato all'interno dell'ambiente di lavoro

1

Non esistono scarichi di aeriformi nell'ambiente di lavoro.

# 3.2.7. Indicazione del rispetto della normativa sugli scarichi liquidi (per impianti ad umido)

)

)

Il cloro abbattuto nel sistema di abbattimento dell'emissione 5/P (v.Punto 3.2.1.) contiene cloro attivo sotto forma di ipoclorito di sodio. Questa soluzione prima di essere scaricata subisce un processo di dismutazione (mediante aggiunta di acido cloridrico) seguito da neutralizzazione dell'eventuale cloro libero rimanente, con solfidrato di sodio.

La soluzione risultante confluisce nello scarico generale di Stabilimento, che rispetta i limiti della tab. "A" (L. 319/76 e succ. modificazioni).

4. QUALIFICAZIONE, QUANTIFICAZIONE E CARATTERISTICHE DELLE EMISSIONI IN ATMOSFERO

	1	DI CLORUF	MESSA IN		
l Emissione l	6/5	` '		CELLE A MERCU	RIO.
tur ver vite da dat dat da day und ver und ten ber ein die day and			\$40 \$40 AM AM AM AM AM AM	D was not per day the side of the was mad not see see that the	
l Altezza da terr l sezione di sboc l condotto di emi	co del	! ! m !	!	30.	
! Superficie dell I di sbocco	a sezione	l mq		0.07	. put que au ma
Posizione delle di prelievo		Acces		,	
l'Temperatura di	emissione	l °C		5	
! Portata			secchi !	1200 (	٥)
! Velocita' allo	sbocco	i m/s		5	. aan too +44 ask e
	i inquinan	***************************************		es was one oper tobs out dank tied the date place was dark and	. ma 107 rec mb
Composizione degi	i inquinan	***************************************		emissione	. and the sec and .
Composizione degl	i inquinan	ti presen	ti nella	emissione  mg/Nmc seco	

<sup>(°)</sup> EMISSIONE IN DISCONTINUO (100% IDROGENO) ∼ 30 h/anno

4. QUALIFICAZIONE, QUANTIFICAZIONE E CARATTERISTICHE DELLE EMISSIONI IN ATMOSFERII

		E IPOCI	ORITO DI	IDROGENO, LISCIVA SODIO PER ELETTROLIS
   Emissione     	6/P		AE	BATTIMENTO CLORO
l Altezza da terra d l sezione di sbocco l condotto di emissi	det !	. m	7 may 100 m20 m20 m20 m20 m20 m20 m20 m20 m20 m	17
Superficie della s I di sbocco	sezione	mq		0.07
Posizione delle bo I di prelievo	cchette !	ACCES	SIBILE	
l´Temperatura di emî	issione !	۹۲		40
! Portata		Nmc/h	secchi	8700
! Velocita' allo sbo	0000			
Composizione degli i	inquinanti 	presen	ti nella 	emissione mg/Nmc secco
! Composto			! !	
! Composto		************	!   ! ! !	<b>6</b>

4. QUALIFICAZIONE, QUANTIFICAZIONE E CARATTERISTICHE DELLE EMISSIONI IN ATMOSFERN

	1 6/0	!		ESTREMITA'
! Emissione !			CELLE-PILE	* W M M M W W W W W W W W W W W W W W
	dolla i	# ~ <del></del>		ية من
l sezione di sbocco l condotto di emiss	del !	m		26
Superficie della   di sbocco	sezione !	mq.	!	0.008
l Posizione delle b l di prelievo	occhette 1	Acces	sibile	
l'Temperatura di em	issione !	фC	***************************************	30
! Portata		Nmc/h	secchi !	500
! Velocita' allo sb	occo !	m/5	. — — «» «» » » » » » » » « » « » « » « »	2
Composizione degli	inquinanti	presen	iti nella en	
				MA SIMP CAPEA
! Composto	**************************************	- usa sur ona visr ten MM AM	ļ .	mg/Nmc secco
! Composta		- va ber een vis ten (VV XV		myrant serra
			   35   aria	
! Composto ! ! MERCURIO!!			35   aria	

QUALIFICAZIONE, QUANTIFICAZIONE E CARATTERISTICHE DELLE 4. EMISSIONI IN ATMOSFERI 4.1. FABBRICAZIONE DI CLORO, IDROGENO, LISCIVA CAU-| Ciclo produttivo | STICA E IPOCLORITO DI SODIO PER ELETTROLISI DI CLORURO SODICO MESSA IN ARIA
CELLE A MEMBRANA (CELLE PILOTA) 4.1.1 l Altezza da terra della ! 8.465 l sezione di sbocco del ! m 8.465 l condotto di emissione ! ! Superficie della sezione ! ! | mq | l Posizione delle bocchette | Accessibile | di prelievo | 1 Nmc/h secchi 1 60 ! Velocita' allo sbocco | m/s | 0.2 Composizione degli inquinanti presenti nella emissione

)	IDROGENO (100%)	1
		- !
		\$ £
		; }
		i
		1
4.1.2	Dati di analisi o metodologia di calcolo della composizione della emissione:	
4.1.2	Dati di analisi o metodologia di calcolo della composizione della emissione:  I dati riferiti risultano da rilievi analitici	, 1 1

EMISSIONI IN ATMOSFERI FABBRICAZIONE DI CLORO, IDROGENO, LISCIVA | ! Cicto produttivo ! CAUSTICA E IPOCLORITO DI SODIO PER ELETTRO- ! LISI DI CLORURO SODICO Emissione | (MESSA IN ARIA CELLE A MEMBRANA | (CELLE PILOTA) . ! 4.1.1 l Altezza da terra della ! l sezione di sbocco del l m l condotto di emissione l ! Superficie della sezione ! l di sbocco 1 0.008 ! Posizione delle bocchette ! ! di prelievo ! Accessibile l Nmc/h secchi l 20. i ! Velocita' allo sbocco | m/s ! 0.7 ! Composizione degli inquinanti presenti nella emissione mg/Nmc secco IDROGENO (100%) 4.1.2 Dati di analisi o metodologia di calcolo della composizione della emissione: I dati riferiti risultano da rilievi analitici

QUALIFICAZIONE, QUANTIFICAZIONE E CARATTERISTICHE DELLE

4.2. SERVIZI

	1			
l Cicto Pr	ELETTRO	LISI DI	CLORURO SOI	oico l
! Punto di	(5/R)		1	
l Origine	ODUZION ROGENO MEMBRAN	CELLE	 	
Ourata	24 358		! 	
! Indicazio ! abbatting	ssa in Lle a m	ARIA EMBRANA	<u> </u>	! !
! Composizio ! corrente d ! inquinant!	iva3 i	g/h	l I ng/Xm3 I secchi	g#h
I IDROGEN	1000)		! !	 
! CLORO			1	<b>1</b>
MERCURI	<b>.</b> c	]   	1	Y
			1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
i Altezza da I sbocco del I dell'emiss	c 12.75	*************		
Superficie sbocco (mg	0.008		!	
Posiziane ( prelievo	le (ccessi)	bile	!	
Temperatura	40		!	
Portata (Me	20			
Velocita' a	0.7	** ** **		***

<sup>(°)</sup> EMIS

5. PRESCRIZIONI ALLE QUALI SONO GIA' SOGGETTE LE EMISSIONI DELL'IMPIANTO (ex. D.P.R. n. 322/1971)

# 5.1. Prescrizioni già ricevute

)

)

Ciclo produttivo: Fabbricazione di Cloro, Idrogeno,
Lisciva caustica e Ipoclorito di
Sodio per elettrolisi di Cloruro
sodico.

Punto di emissione (sigla) : 5/P

Origine e provenienza : abbattimento Cloro

Tipo e data dell'atto : nota del Comune di Rosignano M.mo n. 408 dell'11.1.1977

Estremi parere CRIAT : seduta del 7.12.1976 (lettera CRIAT prot. n. 28704/21/F 16/I/LI del 14.12.1976)

Limite fissato per l'inquinante emesso:

- Gas residuo abbattimento Cloro residuo.

L'emissione di Cloro deve essere inferiore a:

6.4 mg/Nmc per una corrente di massa di 38 g/h

Periodicità dei rilevamenti: ---

Prescrizioni aggiuntive : nessuna

N.B.: A seguito del parere CRIAT espresso nella seduta del 19.12.1984 (e notificato il 23.1.1985) che prescriveva alla Soc. Solvay l'invio al CRIAT di una relazione tecnica concernente la situazione "attuale" delle emissioni in atmosfera dello stabilimento, la stessa Soc. Solvay, presentò, in data 20.3.1985 al Comune di Rosignano M.mo ed al CRIAT, la "denuncia delle emissioni gassose".

Le caratteristiche dell'emissione risultarono al punto 2.5.3.3 della "denuncia" del 20.3.1985.

Non ne segui alcuna prescrizione.

}

)

)

)

Ciclo produttivo: Fabbricazione di Cloro, Idrogeno,
Lisciva caustica e Ipoclorito di
Sodio per elettrolisi di Cloruro
sodico.

Punto di emissione (sigla) : 5/Q

Origine e provenienza : Celle (degasaggio estremità celle/pile)

Tipo e data dell'atto : nota del Comune di Rosignano M.mo n. 408 dell'11.1.1977

Estremi parere CRIAT : seduta del 7.12.1976 (lettera CRIAT prot. n. 28704/21/F 16/I/LI del 14.12.1976)

Limite fissato per l'inquinante emesso :

- L'emissione di mercurio deve essere inferiore a:

5 mg/Nmc per una corrente di massa di 2 g/h

Periodicità dei rilevamenti : ---

Prescrizioni aggiuntive : nessuna

\_ \* \_

N.B.: A seguito del parere CRIAT espresso nella seduta del 19.12.1984 (e notificato il 23.1.1985) che prescriveva alla Soc. Solvay l'invio al CRIAT di una relazione tecnica concernente la situazione "attuale" delle emissioni in atmosfera dello stabilimento, la stessa Soc. Solvay, presentò, in data 20.3.1985 al Comune di Rosignano M.mo ed al CRIAT, la "denuncia delle emissioni gassose".

Le caratteristiche dell'emissione risultarono al punto 2.5.3.3. della "denuncia" del 20.3.1985.

Non ne segui alcuna prescrizione.

1

)

)

Ciclo produttivo: Fabbricazione di Cloro, Idrogeno, Lisciva caustica e Ipoclorito di Sodio per elettrolisi di Cloruro sodico.

Punto di emissione (sigla) : 5/S

Origine e provenienza : produzione di idrogeno (messa in aria idrogeno celle a mercurio)

Tipo e data dell'atto : nota del Comune di Rosignano M.mo n. 408 dell'11.1.1977

Estremi parere CRIAT : seduta del 7.12.1976 (lettera CRIAT prot. n. 28704/21/F 16/I/LI del 14.12.1976)

Nel prosieguo, a seguito del parere CRIAT espresso nella seduta del 19.12.1984 (e notificato il 23.1.1985) che prescriveva alla Soc. Solvay l'invio al CRIAT di situazione concernente la relazione tecnica dello emissioni in atmosfera "attuale" delle stabilimento, la stessa Soc. Solvay, presento, in data 20.3.1985 al Comune di Rosignano M.mo ed al CRIAT, la "denuncia delle emissioni gassose".

Le caratteristiche dell'emissione risultarono al punto 2.5.3.3. della "denuncia" del 20.3.1985.

Non ne segui alcuna prescrizione.

}

}

)

<u>Ciclo produttivo</u>: Fabbricazione di Cloro, Idrogeno, Lisciva caustica e Ipoclorito di Sodio per elettrolisi di Cloruro sodico.

Punto di emissione (sigla) : 5/M

Origine e provenienza : produzione idrogeno celle pilota a membrana (messa in aria)

L'emissione non è interessata da precedenti prescrizioni CRIAT. Tuttavia, a seguito del parere CRIAT espresso nella seduta del 19.12.1984 (e notificato il 23.1.1985) che prescriveva alla Soc. Solvay l'invio al CRIAT di una relazione tecnica concernente la situazione "attuale" delle emissioni in atmosfera dello stabilimento, la stessa Soc. Solvay, presentò, in data 20.3.1985 al Comune di Rosignano M.mo ed al CRIAT, la "denuncia delle emissioni gassose".

Le caratteristiche dell'emissione risultarono al punto 2.5.3.3. della "denuncia" del 20.3.1985.

Non ne segui alcuna prescrizione.

- 33 -

1

<u>Ciclo produttivo</u>: Fabbricazione di Cloro, Idrogeno, Lisciva caustica e Ipoclorito di Sodio per elettrolisi di Cloruro sodico.

Punto di emissione (sigla) : 5/R

Origine e provenienza : produzione idrogeno celle pilota a membrana (messa in aria)

L'emissione non è interessata da precedenti prescrizioni CRIAT. Tuttavia, a seguito del parere CRIAT espresso nella seduta del 19.12.1984 (e notificato il 23.1.1985) che prescriveva alla Soc. Solvay l'invio al CRIAT di una relazione tecnica concernente la situazione "attuale" delle emissioni in atmosfera dello stabilimento, la stessa Soc. Solvay, presentò, in data 20.3.1985 al Comune di Rosignano M.mo ed al CRIAT, la "denuncia delle emissioni gassose".

Le caratteristiche dell'emissione risultarono al punto 2.5.3.3. della "denuncia" del 20.3.1985.

Non ne seguì alcuna prescrizione.

# 6. INDICAZIONI SUL TIPO DI INTERVENTO PER CONTENERE LE EMISSIONI

Al fine di contenere ulterioremente le emissioni di mercurio all'atomosfera (Emissioni 5/Q e 5/S) è in corso uno studio per un progetto di assorbimento su opportuni letti assorbenti ad elevata efficienza.

)

)