



Da: solvay.rosignano@pec.it
Inviato: lunedì 3 febbraio 2014 15:39
A: MATTM Div. IV-AIA Posta Certificata
Cc: francesco posar; roberta nigro; marco mazzoni; dva-IV MATTM
Oggetto: Risposte a quesiti per riunione Roma 4 febbraio 2014 - Invio documento aggiornato
Allegati: Integrazioni per 4 febbraio 2014.pdf; Metodologia di stima emissioni PSV FCH.pdf; Allegato 1 - foto e schema skid pilota.pdf

Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare - Direzione Generale Valutazioni Ambientali

E. prot DVA - 2014 - 0002788 del 04/02/2014

Destinatari:
Gruppo Istruttore procedimento ID127/434 (dr. M. Mazzoni)

Il sottoscritto, per conto del Gestore Solvay Chimica Italia S.p.A. di cui ing. Davide Papavero Legale Rappresentante, invia la relazione completa inerente i chiarimenti richiesti per la riunione del 4 febbraio in Roma.

Il documento "*Integrazioni per 4 febbraio 2014.pdf*" integra e sostituisce il documento "*Integrazioni richieste per 15 gennaio 2014.pdf*" inviato in data 17 gennaio u.s. (invio 1 di 3).

Le corrispondenti variazioni/aggiunte sono state evidenziate in giallo. Si fa presente inoltre che la tabella di pag. 4 "*Bilancio idrico Sodiera 2013*" è stata lievemente modificata in alcuni valori in seguito a ulteriori verifiche, modifiche che sono pressoché ininfluenti al quadro complessivo del bilancio idrico stesso.

Cordiali saluti.

Il Referente Controlli AIA
Francesco Posar

Dr. Francesco Posar
Solvay Essential Chemicals
Responsabile HSE e RSPP di Stabilimento, Cantieri,
Sol.Mare, SOLVAL e SIS - Referente controlli A.I.A.

T: +39 0586 721184 - M: +39 345 4887682
Solvay Chimica Italia S.p.A.
Stabilimento di Rosignano
Via Piave, 6
57016 Rosignano M.mo fraz. Rosignano Solvay (LI)
ITALY
www.solvay.com



INTEGRAZIONI RIF. CIPPC-00-2013-00024000 DEL 20/12/2013
i. Boro negli effluenti sodiera

Si riporta di seguito un controllo puntuale e gli intervalli di concentrazione in boro minimi e massimi previsti per i principali effluenti riportati nella planimetria come da Allegato R.29765/101 “Rete di scarico”.

Denominazione	Item n°	Concentrazione puntuale (mg B/L)	Minimo (mg B/L)	Massimo (mg B/L)
Fogna settore depurazione salamoia	1	8,1	4,3	22,0
Fogna forni a calce e depurazione materie prime (lato est)	2	4,7	4,3	5,0
Fogna forni a calce e dissolvitori ossido di calcio	3	4,6	4,3	5,0
Canalizzazione scarico cloruro di calcio	5	4,8	4,3	5,0
Canalizzazioni settore distillazione	10	8,5	6,0	12,0
Fogna/canalizzazioni settore colonne	11	4,5	4,3	5,0
Fogna cortile centrale	12	3,9	3,0	5,0

Il contenuto in boro nella salamoia vergine materia prima in ingresso in stabilimento, relativamente al controllo puntuale suddetto, ha fornito il risultato di 19,8 mg B/L. Si prevede, con l'attuale salamoia prelevata presso i nostri sondaggi, un contenuto in boro minimo e massimo nell'intervallo di 18÷22 mg B/L. Il contenuto in boro nell'acido aggiunto al fosso bianco per la regolazione fine del pH si considera trascurabile.

ii. Stima inquinanti da sfiati forni a calce

La metodologia di valutazione degli inquinanti uscenti dagli sfiati dei forni a calce è fornita nell'Allegato (alle presenti integrazioni) “Metodologia di stima per le emissioni in atmosfera derivanti dalle valvole di sicurezza dei forni a calce”.

a. Sodiera: aggiornamento bilancio idrico e altre richieste

Di seguito è illustrato il bilancio idrico riferito all'anno 2013, completo delle quantità attinte, delle quantità scaricate e dei consumi relativi al perimetro *Sodiera* (relativo alle produzioni di carbonato di sodio, di bicarbonato di sodio, di cloruro di calcio e ai servizi generali).

Nello schema 1, di seguito riportato, è riassunto il “*Bilancio idrico Sodiera 2013*”, ove tanto gli *ingressi* che le *uscite* sono stati suddivisi per tipologia.

Gli ingressi sono:

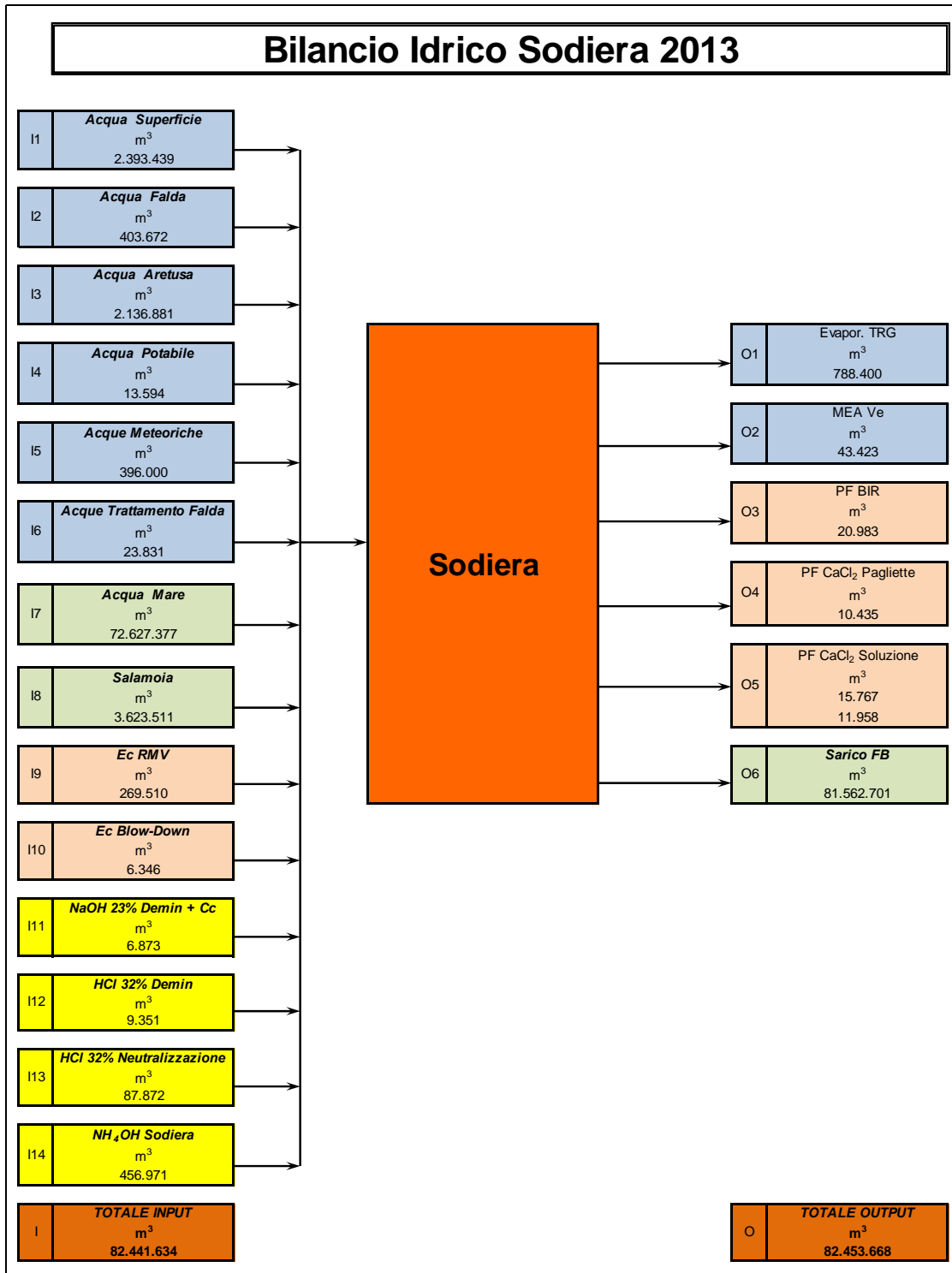
- in azzurro, le correnti di acqua dolce
 - acqua di superficie (I1) [usi principali: produzione acqua demineralizzata, lavaggi industriali, servizi ausiliari vari, reintegro circuiti torri di raffreddamento (in caso di indisponibilità parziale o totale di acqua da impianto *Aretusa*];
 - acqua di falda (I2) [usi principali: produzione acqua demineralizzata, lavaggi industriali, servizi ausiliari vari, reintegro circuiti torri di raffreddamento (in caso di indisponibilità parziale o totale di acqua da impianto *Aretusa*];
 - acqua da impianto depurazione di acque civili “*Aretusa*” (I3) [usi principali: reintegro delle torri di raffreddamento, il cui spurgo è normalmente inviato verso i dissolutori dell'ossido di calcio per la produzione del latte di calce];
 - acqua potabile (I4);
 - acqua meteorica (I5);
 - acqua da trattamento di falda dello stabilimento (I6) [usi principali: lavaggio collettori gas uscita Forni a Calce o altri usi industriali];
- in verde, le acque con contenuto salino:
 - acqua di mare (I7) [usi principali: lavaggi settore gas uscita Forni a Calce, creazione del vuoto nel condensatore a miscuglio del cloruro di calcio, precipitazione bicarbonato grezzo nelle colonne di bicarbonatazione, dissoluzione dell'ossido di calcio per produzione latte di calce, reintegro guardie idrauliche dei collettori gas Forni a calce, lavaggio gas anidride carbonica proveniente dal settore di attacco con acido dei fanghi depurazione salamoia, lavaggio e fluidificazione apparecchi e tubazioni settore distillazione e altri ancora];
 - salamoia (I8) [usi principali: materia prima produzione carbonato di sodio];
- in arancione, le condense provenienti da vari settori di recupero
 - condense provenienti dall'impianto di concentrazione della salamoia (impianto RMV) (I9) [usi principali: tale acqua è inviata nella rete di distribuzione dell'acqua demineralizzata Sodiera, possedendo le stesse caratteristiche];
 - condense di recupero provenienti dal blown-down della rete condense di vapore (I10) [usi principali: tale acqua è inviata nella rete di distribuzione dell'acqua demineralizzata Sodiera, possedendo le stesse caratteristiche];



- in giallo, le acque legate ai principali intermedi chimici utilizzati nel processo:
 - acido cloridrico (I12 e I13) [usi principali: rigenerazione colonne per produzione acqua demineralizzata, attacco acido fanghi depurazione salamoia, regolazione fine pH Fosso Bianco];
 - soda caustica (I11) [usi principali: rigenerazione colonne per produzione acqua demineralizzata];
 - soluzione ammoniacale (I14) [usi principali: reintegro ammoniaca nel processo Sodiera].

Le uscite sono:

- in azzurro, l'acqua evaporata (espressa comunque come m³ di condensa)
 - O1 rappresenta la totalità delle condense relative all'evaporato delle Torri di raffreddamento Sodiera;
 - O2 rappresenta la totalità delle condense relative al vapore messo in aria;
- in arancione, l'acqua che si ritrova nei prodotti finiti
 - O3 acqua presente nel bicarbonato ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{NaHCO}_3$);
 - O4 acqua presente nel prodotto finito cloruro di calcio CaCl_2 in pagliette;
 - O5 acqua presente nel prodotto finito cloruro di calcio CaCl_2 in soluzione;
- in verde, l'effluente costituente l'uscita del fosso bianco.



Schema 1 - Bilancio Idrico Sodiera

Come si evince dal bilancio, la differenza tra i volumi in ingresso e in uscita è ragionevolmente piccola, anche in considerazione delle portate in gioco e la precisione degli strumenti di misura, precisione la quale è normalmente dell'ordine di qualche punto percentuale.

Si allegano i seguente elaborati grafici:

- Allegato R.29765/78 “Rete distribuzione acqua Aretusa”;
- Allegato R.29765/97 “Insieme approvvigionamenti idrici”;
- Allegato R.29765/99 “Rete distribuzione Acqua mare”;
- Allegato R.29765/100 “Rete distribuzione acqua dolce”;
- Allegato R.29765/101 “Rete di scarico”.

Di seguito sono descritti in maniera più accurata gli elaborati di cui sopra.

In Allegato R.29765/97 è evidenziato in maniera grafica l'insieme degli approvvigionamenti idrici per lo stabilimento Solvay. In particolare il fabbisogno idrico è garantito dalle seguenti sorgenti:

- acqua dolce di superficie e di falda
 - Lago di Santa Luce attraverso collettore dedicato (collettore acqua Lago);
 - Fiume Fine attraverso collettore dedicato (collettore acqua Fine);
 - Fiume Cecina e vari pozzi attraverso collettore (collettore acqua Magona);
- acqua da impianto di depurazione di acque civili dei comuni di Rosignano Marittimo e Cecina (impianto Aretusa)
- acqua mare attraverso opportuno canale e tubazioni dedicate

Nella planimetria sopra indicata è possibile identificare la dislocazione delle varie fonti di approvvigionamento.

In Allegato R.29765/78 è evidenziata la vista planimetrica di stabilimento con i vari settori produttivi relativi al settore Sodiera (Alcali) e la Rete distribuzione dell'acqua Aretusa.

La quantità di acqua di recupero del depuratore è dichiarata giornalmente o in caso di variazioni dai tecnici ASA alla sala controllo Servizi Generali che la imposta come set di prelievo massimo.

Una pompa a giri variabili, appartenente all'impianto Aretusa, mantiene una pressione desiderata sulla rete di distribuzione interna allo stabilimento. Nel punto di distribuzione in Sodiera è installato apposito gruppo miscelatore dotato di valvole automatiche che ha il compito di sostituire o miscelare l'eventuale quantità mancante di acqua Aretusa con acqua dolce industriale prelevata dalla rete di stabilimento.

L'acqua dall'impianto di trattamento Aretusa è addotto all'area Sodiera attraverso opportuno collettore e da qui inviato ai seguenti utilizzi.

Sigla	Utilizzo	Q max (m ³ /h)	Q tipica (m ³ /h)	Note
1	Reintegro Torri di Raffreddamento Sodiera	435	Da 0 a 100	<i>Tipo di portata:</i> continua. <i>Tipo di regolazione:</i> livello del bacino delle torri
2	Impianto di liquefazione aria per produzione azoto liquido e aria strumenti (Impianto Rivoira)	435	Da 150 a 200	<i>Tipo di portata:</i> continua. <i>Tipo di regolazione:</i> automatica su portata in ingresso all'impianto Rivoira.

È opportuno evidenziare che:

- l'acqua Aretusa alimentata all'Impianto Rivoira (impianto di liquefazione aria per ottenimento d'azoto) è successivamente inviata nel circuito delle Torri di Raffreddamento ed è quindi da considerare a tutti gli effetti un secondo ulteriore reintegro alternativo e complementare al primo;
- i 435 m³/h di acqua Aretusa indicati in tabella corrispondono alla massima potenzialità dell'impianto Aretusa.

In Allegato R.29765/100 è evidenziata la vista planimetrica di stabilimento con i settori produttivi relativi all'impianto Sodiera (Alcali) e la Rete distribuzione dell'acqua dolce (superficiale e di falda).

- Dall'invaso di Santa Luce, un collettore di 12 km di lunghezza e 500 mm di diametro, adduce l'acqua di superficie del lago fino al punto di distribuzione interno allo stabilimento. Da questo punto l'acqua è erogata verso la rete con regolazione di pressione.
- Dai bacini Magona (Cecina), mediante un gruppo di pompe a giri variabili, è inviata allo stabilimento, con un collettore da 600 mm di diametro e lungo 16 km, la quantità di acqua di superficie (fiume Cecina) necessaria per regolare il livello della riserva di acqua da 2.000 m³ posta all'ingresso dello stabilimento. La misura di livello della suddetta riserva agisce direttamente sui giri delle pompe di rilancio. Una serie di pozzi di prima e seconda falda inviano, quando necessario, l'acqua nel precedente collettore DN600 verso lo stabilimento. La portata dei pozzi è fissa e viene gestita e controllata giornalmente da un addetto attraverso organi di regolazione manuale.
- Dal fiume Fine una pompa invia acqua in un laghetto posto in prossimità dello stabilimento dal quale un ulteriore pompa rilancia l'acqua verso la rete al punto di smistamento. La portata di acqua è gestita con una valvola automatica da sala controllo Servizi Generali in modo da contribuire a regolare il livello della riserva da 2.000 m³ posta all'ingresso dello stabilimento.

La distribuzione dell'acqua industriale sulla rete è garantita da una pompa che aspira dalla riserva da 2.000 m³ e invia l'acqua agli utilizzi mediante una regolazione di pressione atta a mantenere un valore di carico idraulico desiderato sulla rete di smistamento. Nella tabella seguente sono elencati gli utilizzi:

Sigla	Utilizzo	Q max (m ³ /h)	Q tipica (m ³ /h)	Note
1	Servizi ausiliari settore Sodiera B - distillazione	60	Da 5 a 10	<i>Tipo di portata:</i> continua. <i>Tipo di regolazione:</i> manuale
2	Reintegro torri di raffreddamento Sodiera	500	Da 0 a 100	<i>Tipo di portata:</i> discontinua (in caso di carenza di acqua Aretusa) <i>Tipo di regolazione:</i> automatica su livello dei bacini delle torri
3	Impianto di liquefazione aria per produzione azoto liquido e aria strumenti (Impianto Rivoira)	500	Da 0 a 100	<i>Tipo di portata:</i> discontinua (in caso di carenza di acqua Aretusa) <i>Tipo di regolazione:</i> automatica su portata in ingresso all'impianto Rivoira.
4	Servizi ausiliari settore Sodiera B – essiccazione	80	Da 2 a 20	<i>Tipo di portata:</i> continua <i>Tipo di regolazione:</i> manuale
5	Servizi ausiliari settore bicarbonato	20	Da 4 a 10	<i>Tipo di portata:</i> continua <i>Tipo di regolazione:</i> manuale
6	Servizi ausiliari settore cloruro di calcio	30	Da 10 a 20	<i>Tipo di portata:</i> continua <i>Tipo di regolazione:</i> manuale
7	Impianto produzione di acqua demineralizzata	600	Da 450 a 550	<i>Tipo di portata:</i> continua <i>Tipo di regolazione:</i> semi-automatica su livello delle riserve di acqua demineralizzata
8	Dissolventi CaO	200 - 340	Da 10 a 20	<i>Tipo di portata:</i> continua (la quantità massima si ha solo per emergenza nel caso in cui i dissolventi CaO non siano alimentati né con lo spurgo delle torri refrigeranti né con acqua di mare) <i>Tipo di regolazione:</i> manuale (o automatica su densità del latte di calce solo nel caso in cui i dissolventi siano alimentati solo con questa acqua)
9	Servizi ausiliari settore Sodiera A – Forni a Calce	300	Da 10 a 20	<i>Tipo di portata:</i> continua (la quantità massima si ha solo per emergenza nel caso in cui gli scrubber uscita Forni non sono alimentati con acqua di mare) <i>Tipo di regolazione:</i> manuale (o automatica su portata in ingresso su ciascun scrubber)

10	Impianto trattamento acido fanghi depurazione salamoia	60	Da 0 a 50	<i>Tipo di portata:</i> discontinua (lavaggio temporizzato cake impianto Fenice) <i>Tipo di regolazione:</i> automatica ON/OFF secondo tempi lavaggio cake
11	Depurazione salamoia	100	Da 0 a 70	<i>Tipo di portata:</i> discontinua (per lavaggi vari e preparazione additivi per la depurazione) <i>Tipo di regolazione:</i> automatica ON/OFF secondo tempi lavaggio cake

In Allegato R.29765/99 è evidenziata la vista planimetrica di stabilimento con i settori produttivi relativi all'impianto Sodiera (Alcali) e la Rete distribuzione dell'acqua di mare.

La descrizione dettagliata delle modalità di presa dell'acqua di mare attraverso il canale dedicato e l'arrivo in stabilimento fino all'ingresso Sodiera è riportata al punto b delle presenti Integrazioni rif. CIPPC-00-2013-00024000 del 20/12/2013.

Di seguito si descrive la distribuzione dell'acqua di mare ai vari settori Sodiera serviti. Come già descritto al punto b. del presente documento, vista la molteplicità di approvvigionamenti e la complessità dell'impianto, è necessario mantenere sempre un eccesso di acqua nella rete in modo tale da rispettare i parametri di pressione e portata verso i vari utilizzi. Per garantire quanto sopra, il numero di pompe verticali in marcia e la relativa potenzialità è gestita in remoto dalla sala controllo Sodiera in base ai vari consumi d'impianto. La regolazione predominante sulla rete dell'acqua di mare è la "PEMLC00" ovvero una classica regolazione di livello che comanda le valvole per mantenere costante il livello di un serbatoio di carico, con set impostato in automatico dall'operatore normalmente al 60-70% della scala, corrispondente cioè a un carico di circa 32 m sul livello del mare (pressione sufficiente per alimentare tutti gli utilizzi). Di seguito gli utilizzi già precedentemente comunicati ma riordinati in base agli item dell'allegato R.29765/99:

Sigla	Utilizzo	Q max (m ³ /h)	Q tipica (m ³ /h)	Note
1-2	Depurazione salamoia e Lavaggi gas trattamento acido dei fanghi	80	Da 40 a 60	<i>Tipo di portata:</i> continua verso il lavaggio del gas da trattamento acido fanghi. Discontinua negli altri casi <i>Tipo di regolazione:</i> automatica su portata in ingresso ai lavatori
3	Forni a calce - Scrubber 1° tempo	300	Da 150 a 260	<i>Tipo di portata:</i> continua <i>Tipo di regolazione:</i> automatica su portata in ingresso agli scrubber. L'acqua proviene dall'uscita delle colonne di bicarbonatazione
	Forni a calce - Elettrofiltro	80	Da 0 a 80	<i>Tipo di portata:</i> discontinua (20 minuti ogni 4 ore) <i>Tipo di regolazione:</i> automatica ON/OFF secondo tempi lavaggio elettrofiltro
	Forni a calce – Lavatore gas emissione	50	Da 0 a 50	<i>Tipo di portata:</i> discontinua (alternativa alla precedente) <i>Tipo di regolazione:</i> automatica su portata in ingresso al lavatore
	.Guardie idrauliche	50	Da 10 a 30	<i>Tipo di portata:</i> continua <i>Tipo di regolazione:</i> manuale
4	Dissoluzione calce	340	Da 200 a 250	<i>Tipo di portata:</i> continua (è utilizzata nel caso non si sfrutti lo spurgo delle torri refrigeranti) <i>Tipo di regolazione:</i> automatica su densità del latte di calce
5	Cloruro di Calcio	2.400	Da 1.600 a 2.200	<i>Tipo di portata:</i> continua (è utilizzata nel caso non si sfrutti lo spurgo delle torri refrigeranti) <i>Tipo di regolazione:</i> automatica su pressione (vuoto) nel condensatore
	Liquefazione aria (impianto Rivoira)	2.400	Da 1.600 a 2.200	<i>Portata in continuo:</i> utilizza l'acqua uscente dal Cloruro di Calcio

6	Colonne di bicarbonatazione	10.000	Da 5.000 a 8.000	<i>Tipo di portata:</i> continua <i>Tipo di regolazione:</i> automatica su temperatura uscita sospensione colonne di bicarbonatazione
7	Raffreddamento emergenza circuito olio	300	Da 0 a 300	<i>Tipo di portata:</i> variabile e saltuaria <i>Tipo di regolazione:</i> automatica su temperatura
8	Acqua di lavaggio apparecchi e collettori settore distillazione	500	Da 200 a 500	<i>Tipo di portata:</i> variabile e saltuaria <i>Tipo di regolazione:</i> manuale
9	Barriera idrica bacino di Diversione	600	Da 0 a 600	<i>Tipo di portata:</i> variabile e saltuaria <i>Tipo di regolazione:</i> manuale

È importante notare che in vari punti della rete di distribuzione in Sodiera ci sono alcuni stacchi dedicati all'utilizzo di acqua per emergenza antincendio con le seguenti caratteristiche:

-	Acqua Antincendio	200	Da 0 a 200	<i>Tipo di portata:</i> variabile e saltuaria <i>Tipo di regolazione:</i> manuale <i>Utilizzata per emergenza anche in impianto Solval</i>
---	-------------------	-----	------------	--

Con riferimento all'Allegato R.29765/101 "Rete di scarico" di seguito sono riportate le principali quantità di materia scaricata dalla fase processo suddivise nelle fognie/canalizzazioni di convogliamento.

Sigla	Effluente di processo	Item Fogna/ canalizzazione R.29765/101	Settore di provenienza	Valore (m ³ /h)				Note
				Marcia attuale		Marcia massima		
				Normale	Anomalo	Normale	Anomalo	
1	Slurry prodotto da depurazione salamoia e successivamente attaccato con acido cloridrico	Item 1	Depurazione salamoia	25 - 90	100	35 - 100	110	
2	Salamoia non a specifica	Item 1	Depurazione salamoia	0 - 25	700	0 - 25	700	Si tratta di salamoia che può essere spurgata in vari punti del processo di depurazione in quanto non rispondente alle specifiche richieste del processo
3	Acqua di mare da lavaggi industriali e da scrubber e guardie idrauliche del gas uscente dal trattamento acido dei fanghi della depurazione	Item 1	Depurazione salamoia	40 - 60	80	40 - 60	80	
4	Acqua dolce industriale in uscita dalla fase di lavaggio del cake dei filtri pressa dell'impianto di attacco acido dei fanghi della depurazione	Item 1	Depurazione salamoia	0 - 50	60	0 - 50	60	Si tratta di uno scarico non continuo con frequenza dettata dal ciclo di filtrazione del cake. Sostanzialmente non esiste una evidente dipendenza dalla marcia.
5	Acqua di mare proveniente dagli scrubber di lavaggio gas Forni a Calce	Item 2 - 3	Forni a Calce	150 - 260	300	150 - 260	300	
6	Acqua di mare proveniente da elettrofiltro su gas Forni a Calce	Item 2 - 3	Forni a Calce	0 - 80	90	0 - 80	90	Si tratta di uno scarico non continuo con frequenza dettata dal ciclo di lavaggio dell'elettrofiltro (1 volta ogni 4 ore, per 20 minuti circa)
7	Acqua di mare proveniente da lavatore su emissione gas Forni a Calce	Item 2 - 3	Forni a Calce	0 - 50	50	0 - 50	50	Si tratta di uno scarico continuo ma alternativo al precedente
8	Acqua di mare proveniente dallo scarico delle guardie idrauliche sui collettori gas Forni a Calce	Item 2 - 3	Forni a Calce	10 - 30	50	10 - 30	50	
9	Acqua proveniente da lavaggio collettori gas uscita Forni a Calce	Item 2 - 3	Forni a Calce	0 - 80	100	0 - 80	100	Si tratta in generale di acqua proveniente dal trattamento di acqua di falda (TAF) riutilizzata per questo specifico scopo industriale

Sigla	Effluente di processo	Item Fogna/ canalizzazione R.29765/101	Settore di provenienza	Valore (m ³ /h)				Note
				Marcia attuale		Marcia massima		
				Normale	Anomalo	Normale	Anomalo	
10	Fanghi addolcimento prima fase produzione acqua demineralizzata	Item 4	Servizi generali- impianto Demin	15 - 20	40	20 - 25	40	
11	Rigenerazione basica colonne produzione acqua demineralizzata	Item 4	Servizi generali- impianto Demin	0 - 50	60	0 - 50	60	Si tratta di uno scarico non continuo con frequenza media di circa 5 volte al giorno, per 90 minuti/cad circa). Tale effluente di norma è riutilizzato al settore dei dissolventi della calce, oppure è inviato nei collettori di stabilimento
12	Acqua di mare da CD a contatto diretto del settore CaCl ₂ e dissoluzione residui apparecchi e tubazioni	Item 5	Cloruro di Calcio	1.600 - 2.200	2.400	1.600 - 2.200	2.400	
13	Spurgo decantato della fase purificazione liquido ingresso CaCl ₂	Item 6	Cloruro di Calcio	20 - 40	50	20 - 40	50	
14	Spurgo derivante da dissoluzione residui salini di produzione	Item 6	Cloruro di Calcio	15 - 20	30	15 - 20	30	
15	Lavaggi industriali e scarichi da guardie idrauliche	Item 6	Cloruro di Calcio	20 - 30	50	20 - 30	50	
16	Condense da evaporazione fluidi di processo	Item 6	Cloruro di Calcio	10	60	10	60	Lo spurgo in casi anomali (sia per la qualità delle condense sia per l'indisponibilità dei settori di utilizzo) potrebbe essere più importante dei valori medi normali
17	Lavaggi industriali e scarichi vari da guardie idrauliche, analizzatori e laboratorio chimico	Item 7	Bicarbonato	2 - 30	50	2 - 30	50	Portata variabile legata alle necessità di lavaggio richieste dal processo
18	Lavaggio giranti compressori gas ingresso colonne	Item 9	Sala Macchine	15 - 20	25	20 - 25	30	
19	Acqua di scarico da tenute seccatoi	Item 9	Filtrazione e essiccazione soda leggera	5 - 20	25	5 - 20	25	
20	Lavaggi industriali vari settore essiccazione e lavaggi periodici essiccatoi	Item 9	Filtrazione e essiccazione soda leggera	0 - 10	80	0 - 10	80	

Sigla	Effluente di processo	Item Fogna/ canalizzazione R.29765/101	Settore di provenienza	Valore (m ³ /h)				Note
				Marcia attuale		Marcia massima		
				Normale	Anomalo	Normale	Anomalo	
21	Spurgo troppo pieno acque basiche settore debicarbonatazione	Item 9	Debicarbonatazione	2 - 10	50	2 - 10	50	
22	Liquido uscita distillazione per recupero ammoniaca	Item 10	Distillazione	800 - 900	1.000	1.100 - 1.200	1.300	
23	Fluidificazione solidi e lavaggi apparecchi e tubazioni settore distillazione	Item 10	Distillazione	0 - 50	300	0 - 50	300	
24	Fluidificazione solidi del pozzo pompe del bacino di diversione	Item 10	Distillazione	0 - 300	300	0 - 300	300	Si tratta di uno scarico non continuo con frequenza variabile in base al tenore e alla tipologia di solidi uscenti dal settore distillazione.
25	Lavaggio torre di raffreddamento torre su liquido uscita settore distillazione	Item 10	Distillazione	0 - 100	100	0 - 100	100	Si tratta di uno scarico non continuo con frequenza variabile in base al tenore e alla tipologia di solidi uscenti dal settore distillazione.
26	Effluente da bacino di diversione	Item 10	Distillazione	0 - 50	100	0 - 50	100	Nel caso in cui il tenore di ammoniaca non renda tecnicamente fattibile il suo recupero in distillazione tale scarico è inviato nella cunetta DS.
27	Acqua di mare uscita colonne di precipitazione (bicarbonatazione)	Item 11	Colonne	5.000 - 8.000	10.000	5.000 - 8.000	10.000	La portata di acqua di mare dipende principalmente dalla temperatura della stessa e, in secondo ordine, dalla produzione, attestandosi comunque generalmente nell'intervallo 5.000÷8.000 m ³ /h. Il flusso uscente converge nel collettore colonne e, oltre all'eventuale cloro attivo residuo presente, può essere contaminato da ammoniaca proveniente dal liquido di processo in caso di disservizi ai fasci tubieri: per questa ragione sono installati due analizzatori di ammoniaca per evidenziare eventuali contaminazioni.

Sigla	Effluente di processo	Item Fogna/ canalizzazione R.29765/101	Settore di provenienza	Valore (m ³ /h)				Note
				Marcia attuale		Marcia massima		
				Normale	Anomalo	Normale	Anomalo	
28	Acqua di scarico da tenute seccatoi	Item 11	Essiccazione soda densa	5 - 20	25	5 - 20	25	
29	Lavaggi industriali vari settore essiccazione e lavaggi periodici essiccatoi	Item 11	Essiccazione soda densa	0 - 10	80	0 - 10	80	
30	Acido cloridrico per regolazione fine pH Fosso Bianco	Fosso Bianco	Rete distribuzione acido cloridrico	2 - 5	20	2 - 5	20	
31	Rigenerazione acida colonne produzione acqua demineralizzata	Fosso Bianco	Servizi generali- impianto Demin	0 - 50	60	0 - 50	60	Si tratta di uno scarico non continuo con frequenza media di circa 5 volte al giorno, per 90 minuti/cad circa). Tale effluente è inviato direttamente al Fosso Bianco con propria tubazione per acidificazione dello scarico.

b. Varia documentazione

- Aggiornamento della tabella:

Tipologia	Anno 2010	Anno 2011	Anno 2012	Anno 2013
	m ³	m ³	m ³	m ³
Ingresso				
Acqua Superficiale	5.469.385	5.134.830	1.919.054	4.116.797
Acqua Sotterranea	760.185	1.505.023	5.020.426	2.590.110
Acqua Aretusa	3.016.040	3.028.941	2.773.987	3.036.472
Acqua di mare	73.084.556	66.735.116	68.102.233	72.627.377
Totale	82.330.166	76.403.910	77.815.700	82.370.756
Uscita				
Scarico Finale	84.573.063	78.740.043	81.085.739	86.380.701

La tabella di cui sopra è stata aggiornata con l’inserimento dei dati relativi all’anno 2013. Inoltre la quantità di acqua di mare relativa al 2012 è stata ridotta (e, di conseguenza, il valore totale), in quanto nella precedente versione era stata erroneamente contabilizzata anche l’acqua di mare prelevata dalla Società Ineos per il suo impianto di stoccaggio dell’etilene (vedi dati modificati su fondo giallo).

Si precisa che, durante il 2013 e dalla messa in marcia del nuovo impianto di trattamento delle acque di falda di stabilimento relative alla Unità Idrogeologica Funzionale 3, sono stati prodotti ed utilizzati 23.831 m³ di acqua trattata, la quale acqua, avendo caratteristiche “nobili” in quanto affetta da bassa salinità, ha trovato pieno utilizzo come acqua greggia per usi industriali.

- Elaborati grafici pozzi

Nell’Allegato R.29765/97 “Insieme approvvigionamenti idrici” è possibile evincere la localizzazione di tutti i pozzi di approvvigionamento di acqua dolce, anche se di riserva.

In tale elaborato grafico inoltre sono state messe in evidenza le altre sorgenti di acqua di cui lo stabilimento e in particolare l’Unità Produttiva Sodiera e Cloruro di Calcio fanno uso:

- Lago di Santa Luce;
- Cavo della Magona;
- Impianto di depurazione acque civili “Aretusa”;
- Canale presa acqua marina.

- Pozzi Rosignano e canale presa e restituzione

Pozzo posto nel Comune di Rosignano Marittimo

Il pozzo posto nel Comune di Rosignano Marittimo, di cui è fatta menzione nel PI, è il pozzo n°15 (vedere Allegato R.29765/97 “Insieme approvvigionamenti idrici”). Si tratta di un pozzo di prima falda con profondità di circa 10 m che alimenta acqua dolce per solo uso industriale verso la rete di approvvigionamento di stabilimento attraverso il collettore denominato *Magona*.

Si tratta di un pozzo di potenzialità massima pari a 40 m³/h, che fornisce una portata media di 20-30 m³/h a seconda del bisogno idrico di stabilimento e della condizione delle altri fonti di approvvigionamento.

Le modalità di gestione prevedono che il suddetto pozzo sia in arresto e sia messo in marcia, con le portate di cui sopra, solo in caso di bisogno. La portata è regolata manualmente e il conduttore, nel suo giro di controllo giornaliero, la modifica, quando il pozzo è in marcia, in base al livello dell'acquifero.

Pozzi posti all'interno del perimetro dello stabilimento

I pozzi posti all'interno del perimetro dello stabilimento di cui è fatta menzione nel PI sono:

- il pozzo n° 5 (vedere Allegato R.29765/97 “Insieme approvvigionamenti idrici”);
- il pozzo n° 8/1 (vedere Allegato R.29765/97 “Insieme approvvigionamenti idrici”);
- il pozzo n° 8/2 (vedere Allegato R.29765/97 “Insieme approvvigionamenti idrici”);

I tre suddetti pozzi sono di prima falda, con profondità di circa 10 m. L'insieme dei tre pozzi garantisce una potenzialità massima di 25 m³/h.

Esiste un ulteriore pozzo posto all'esterno, ma nelle immediate vicinanze del perimetro dello stabilimento, denominato 2 UE (vedere Allegato R.29765/97 “Insieme approvvigionamenti idrici”). Questo pozzo è di seconda falda con una profondità di circa 40 m e una potenzialità massima di 15-20 m³/h.

I quattro pozzi di cui sopra alimentano acqua dolce per solo uso industriale e sono collegati direttamente alla rete di distribuzione di stabilimento.

Le modalità di gestione prevedono che i suddetti pozzi siano tenuti in arresto e siano messi in marcia, con le portate di cui sopra, solo in caso di bisogno. Le portate sono regolate manualmente e il conduttore, nel suo giro di controllo giornaliero, le modifica, quando i pozzi sono in marcia, in base ai livelli degli acquiferi.

Canale presa acqua di mare

La concessione demaniale marittima n. 301 del 2013 è relativa alle opere che ricadono in area demaniale, nello specifico ai due canali presenti, il primo di presa d'acqua di mare ed il secondo di restituzione delle acque di scarico complessive dello stabilimento.

La concessione demaniale (che si allega) riguarda solo i tratti prossimi al mare dei due canali.

Per quanto riguarda il canale relativo all'acqua di scarico, si precisa che la concessione demaniale è relativa al solo tratto terminale verso il mare del canale, che è singolo (è praticamente il tratto conclusivo del "Fosso Bianco", che comunemente è chiamato "Confluenza"). Esso raccoglie congiuntamente tutte le acque di scarico delle società Solvay e Ineos (per la società Solval, solo relativamente alle acque meteoriche) ove, si innestano, sempre in tale tratto di canale, ma a valle del punto ufficiale di campionamento dello scarico finale Solvay, anche gli scarichi industriali delle società Rosen, Roselectra, Maricoltura e il troppo pieno d'una parte della rete fognaria comunale (il cui spostamento è stato oggetto d'intervento nel corso dell'estate 2013). Nell'area privata a monte di tale area demaniale, il canale di scarico, proseguendo verso monte, si dirama in due distinti canali, denominati rispettivamente "Fosso Bianco" e "Fosso Lupaiò", di cui il primo collette a mare le acque di scarico dell'impianto "Sodiera".

Di seguito si descrive l'impianto e le modalità di approvvigionamento dell'acqua marina e della sua restituzione a mare.

L'acqua di mare prelevata dal canale di presa è inviata attraverso la stazione di pompaggio dedicata (di proprietà Solvay) verso i seguenti utenti:

- Solvay Chimica Italia S.p.A. (per vari usi industriali)
- Centrale termoelettrica Rosen (per reintegro delle torri di raffreddamento)
- Centrale elettrica Roselectra S.p.A. (per reintegro delle torri di raffreddamento)

Il canale di presa di acqua di mare è scavato nel terreno per una lunghezza di circa 1 km, a sezione trapezoidale variabile con base maggiore di 6 m e base minore di 5,2 m all'imboccatura e base maggiore di 9 m e base minore di 3 m presso il bacino delle pompe di aspirazione (in Allegato R.29765/97 "Insieme approvvigionamenti idrici" e in Allegato R.29765/99 "Rete distribuzione acqua mare" la posizione planimetrica e il percorso).

Procedendo da mare verso monte lungo il canale si trovano:

1. un primo sbarramento, realizzato a maglie larghe, per trattenere materiali di dimensioni rilevanti; la pulizia di questo sbarramento è manuale;
2. a circa 650 m dal mare, una vasca dotata (in ordine)
 - a. da una seconda stazione di filtrazione, con griglie a pulizia meccanica automatica (detti *sgrigliatori*; in parallelo esiste una paratoia normalmente abbassata, che in caso di emergenza può essere alzata by-passando la stazione di filtrazione a pulizia meccanica automatica);
 - b. da una prima stazione di pompaggio per sollevamento dell'acqua di mare, al fine di garantire il livello costante di acqua nel canale verso la seconda stazione di pompaggio (questo per ovviare ai problemi di livello basso nei periodi estivi dovuti alle maree); questa prima stazione di pompaggio è dotata di tre pompe a immersione di capacità massima di 10.000 m³/h a tenuta meccanica; ogni pompa è installata all'interno di un tubo contenitore del diametro di circa 1.200 mm; le pompe, per innescarsi, hanno

bisogno di un minimo numero di giri (240 rpm), che impone quindi una portata minima di 5.000 m³/h circa all'avvio della pompa;

- c. da una terza stazione di filtrazione costituita da un filtro a tamburo, ruotante sul proprio asse composto da una rete a maglie di 4 mm; il filtro effettua, indipendentemente dalle condizioni di pulizia, un contro lavaggio con acqua di mare ogni 24 ore, realizzato da un'apposita pompa; il contro lavaggio, in questo caso, ha la durata di 8 minuti, ma può anche essere avviato automaticamente per allarme di massimo delta livello sul filtro; quest'ultimo filtro garantisce una qualità migliore dell'acqua di mare relativamente alle parti solide macroscopiche e alghe. Il filtro a tamburo può essere by-passato alzando la paratia posta in parallelo,
3. nella parte finale del canale, una seconda vasca dotata di cinque pompe verticali di capacità massima di circa 3.000 m³/h ciascuna; queste pompe sono gestite in parallelo in modo da garantire la portata necessaria per tutti gli utenti di cui sopra.

L'acqua di mare pompata attraverso tubazioni di grosso diametro all'interno dello stabilimento è additivata con ipoclorito di sodio per mezzo di sistema automatico che mantiene una concentrazione minima di cloro attivo per evitare incrostazioni e formazione di alghe nel processo.

Successivamente una quota parte di acqua è inviata a due clienti Rosen e Roselectra. Su questa quantità è realizzata un'ulteriore filtrazione attraverso i due relativi gruppi di filtraggio costituiti ciascuno da:

- prefiltro verticale a cartuccia cilindrica per separazione grossolana;
- filtro a cartuccia conica rotante orizzontale dotato di un sistema di pulizia e scarico automatico temporizzato verso il Fosso Bianco (80-100 m³/h per il periodo necessario al contro lavaggio).

Tutto il resto dell'acqua di mare pompata dal canale è inviata verso l'Unità di Produzione Sodiera e Cloruro di Calcio e distribuita attraverso rete dedicata ai vari usi interni (vedi Allegato R.29765/99 "Rete distribuzione Acqua mare") secondo quanto già dichiarato nella "Documentazione Integrativa" MATTM prot.IPPC-00-2013-0000895 del 14/05/2013.

Sigla	Utilizzo	Q max (m ³ /h)	Q tipica (m ³ /h)	Note
A	Forni a calce - Scrubber 1° tempo	300	Da 150 a 260	Portata in continuo. L'acqua proviene dall'uscita delle colonne di bicarbonatazione
	Forni a calce - Elettrofiltro	80	Da 0 a 80	Portata variabile e in discontinuo (20 minuti ogni 4 ore)
	Forni a calce – Lavatore gas emissione	50	Da 0 a 50	Discontinuo
B	Cloruro di Calcio	2.400	Da 1.600 a 2.200	Portata in continuo.
C	Liquefazione aria (impianto Rivoira)	2.400	Da 1.600 a 2.200	Portata in continuo; utilizza l'acqua uscente dal Cloruro di Calcio
D	Colonne di bicarbonatazione	10.000	Da 5.000 a 8.000	Portata in continuo, dipendente principalmente dalla temperatura dell'acqua stessa
E	Dissoluzione calce	340	Da 200 a 250	Portata saltuaria
F	Raffreddamento emergenza circuito olio	300	Da 0 a 300	Portata saltuaria e variabile
G	Guardie idrauliche	50	Da 10 a 30	Portata in continuo
H	Lavaggi gas trattamento acido dei fanghi	80	Da 40 a 60	Portata in continuo
I	Barriera idrica bacino di Diversione	600	Da 0 a 600	Portata Saltuaria
J	Acqua Antincendio	200	Da 0 a 200	Portata saltuaria. Possibile utilizzo in alcune parti d'impianto. Utilizzata per emergenza in impianto Solval
K	Acqua di lavaggio apparecchi e collettori settore distillazione	500	Da 200 a 500	Portata saltuaria e variabile

Vista la molteplicità di approvvigionamenti e la complessità dell'impianto, è necessario mantenere sempre un eccesso di acqua nella rete in modo tale da rispettare i parametri di pressione e portata verso i vari utilizzi. Per garantire quanto sopra, il numero di pompe verticali in marcia e la relativa potenzialità è gestita in remoto dalla sala controllo Sodiera in base ai vari consumi d'impianto.

La regolazione predominante sulla rete dell'acqua di mare è la "PEMLC00" ovvero una classica regolazione di livello che comanda le valvole per mantenere costante il livello di un serbatoio di carico, con set impostato in automatico operatore normalmente al 60÷70% della scala, corrispondente cioè a un carico di circa 32 m sul livello del mare (pressione sufficiente per alimentare tutti gli utilizzi).

Per quanto riguarda le modalità di restituzione a mare la rete di scarico si può riassumere in accordo anche all'Allegato R.29765/101 "Rete di scarico" quanto di seguito:

Sigla	Utilizzo	Q max (m³/h)	Q tipica (m³/h)	Destinazione scarico
A	Forni a calce - Scrubber 1° tempo	300	Da 150 a 260	Acqua di processo Destinazione: Fosso Bianco attraverso fogne Forni a calce e depositi materie prime (item 2 e 3 R.29765/101)
	Forni a calce - Elettrofiltro	80	Da 0 a 80	Acqua di processo Destinazione: Fosso Bianco attraverso fogna Forni a calce (item 3 R.29765/101)
	Forni a calce - Lavatore gas emissione	50	Da 0 a 50	Acqua di processo Destinazione: Fosso Bianco attraverso fogna Forni a calce (item 3 R.29765/101)
B	Cloruro di Calcio	2.400	Da 1.600 a 2.200	Acqua di processo Destinazione: Fosso Bianco attraverso canalizzazione Cloruro di Calcio (item 5 R.29765/101)
C	Liquefazione aria (impianto Rivoira)	2.400	Da 1.600 a 2.200	Acqua di processo Destinazione: Fosso Bianco attraverso canalizzazione Cloruro di Calcio (item 5 R.29765/101)
D	Colonne di bicarbonatazione	10.000	Da 5.000 a 8.000	Acqua di processo/raffreddamento Destinazione: Fosso Bianco attraverso fogna colonne (item 11 R.29765/101)
E	Dissoluzione calce	340	Da 200 a 250	Acqua di processo Destinazione: Fosso Bianco attraverso canalizzazioni settore distillazione (item 10 R.29765/101)
F	Raffreddamento emergenza circuito olio	300	Da 0 a 300	Acqua di raffreddamento Destinazione: Fosso Bianco attraverso fogna colonne (item 11 R.29765/101)
G	Guardie idrauliche	50	Da 10 a 30	Acqua di processo Destinazione: Fosso Bianco attraverso fogne Forni a calce e depositi materie prime (item 2 e 3 R.29765/101) e Fogna Cortile Centrale (item 12 R.29765/101)

H	Lavaggi gas trattamento acido dei fanghi	80	Da 40 a 60	Acqua di processo Destinazione: Fosso Bianco attraverso fogna depurazione salamoia (item 1 R.29765/101)
I	Barriera idrica bacino di Diversione	600	Da 0 a 600	Acqua di processo Destinazione: Fosso Bianco attraverso canalizzazioni settore distillazione (item 10 R.29765/101)
J	Acqua Antincendio	200	Da 0 a 200	Acqua di processo/raffreddamento Destinazione: Fosso Bianco attraverso le varie fogne della rete
K	Acqua di lavaggio/fluidificazione apparecchi e collettori settore distillazione	500	Da 200 a 500	Acqua di processo Destinazione: Fosso Bianco attraverso canalizzazioni settore distillazione (item 10 R.29765/101)

La documentazione mancante relativa al paragrafo b) delle richieste d'integrazioni sarà fornita appena disponibile.

c. Meccanismi complessazione metalli pesanti

L'analisi dei flussi acquosi provenienti da vari settori dell'impianto Sodiera, mette in evidenza che il metallo pesante più presente in quantità nel flusso finale è lo zinco (circa 17 ton/anno), seguito dal piombo (circa 6 ton/anno). Le principali quantità di metalli pesanti sono presenti nel flusso proveniente dal settore distillazione, denominato "liquido DS". In questo flusso, i metalli pesanti sono inertizzati sotto forma di insolubili tranne che il piombo, che mostra una certa presenza in fase acquosa (vedi integrazioni presentate in sede di riunione del 18 dicembre u.s.).

In bibliografia sono ampiamente reperibili tabelle di solubilità degli idrossidi dei metalli pesanti in funzione del pH¹. Il piombo ionico, in particolare, mostra un intervallo d'insolubilità tra pH 8,0 e 9,0, anche in matrici profondamente complesse e in presenza di molti leganti (CO₃⁼, SO₄⁼, etc.)²³. Questo intervallo si giustifica dato che il piombo è un metallo anfotero e che a pH più elevati di tale intervallo forma i piombiti solubili (situazione di pH del liquido DS).

Si riportano di seguito alcune figure tratte dalla bibliografia:

¹ Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment – Editors: Lawrence K. Wang, Yung-Tse Hung, Howard H. Lo, Constantine Yapijakis – CRC Press

² Volume II - Geochemistry and Available Kd Values for Selected Inorganic Contaminants [EPA 402-R-99-004 B], 1999

³ Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter - Sébastien Sauvé, William Hendershot and Herbert E. Allen - Environ. Sci. Technol., 2000, 34 (7), pp 1125–1131

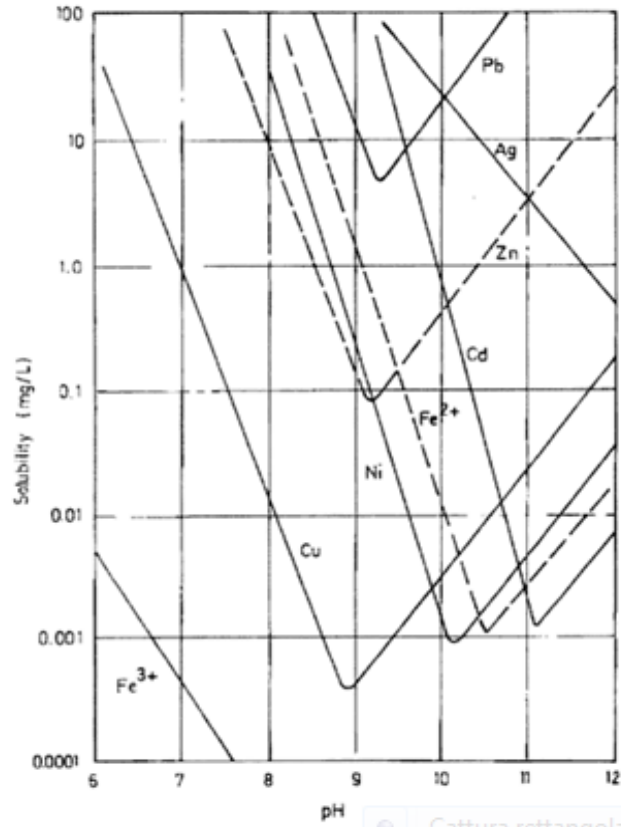
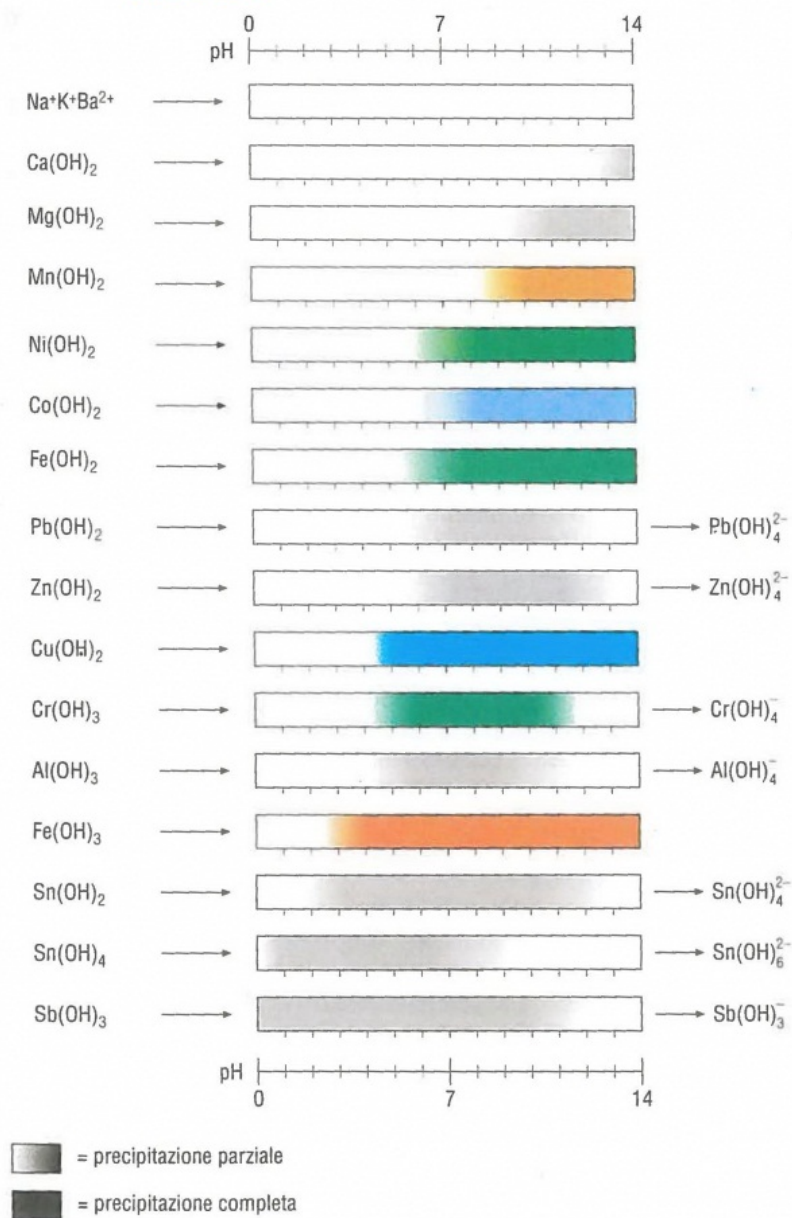


Figure 4 Metal hydroxide solubilities. (From Ref. 3.)

Rif. Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment – Editors: Lawrence K. Wang, Yung-Tse Hung, Howard H. Lo, Constantine Yapijakis – CRC Press –pag. 224

9. PRECIPITAZIONE E ACIDITÀ

TABELLA 9-6 pH di precipitazione degli idrossidi.



Rif. Chimica analitica – Araneo VI edizione Edizione CEA anno 1990

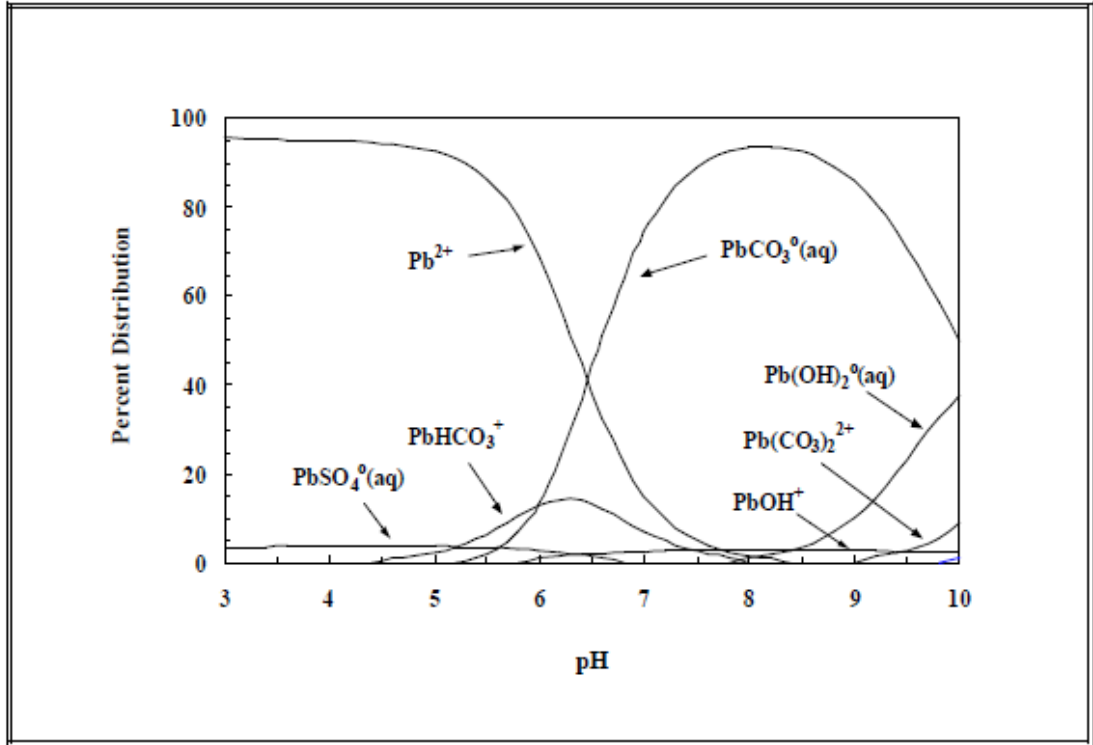
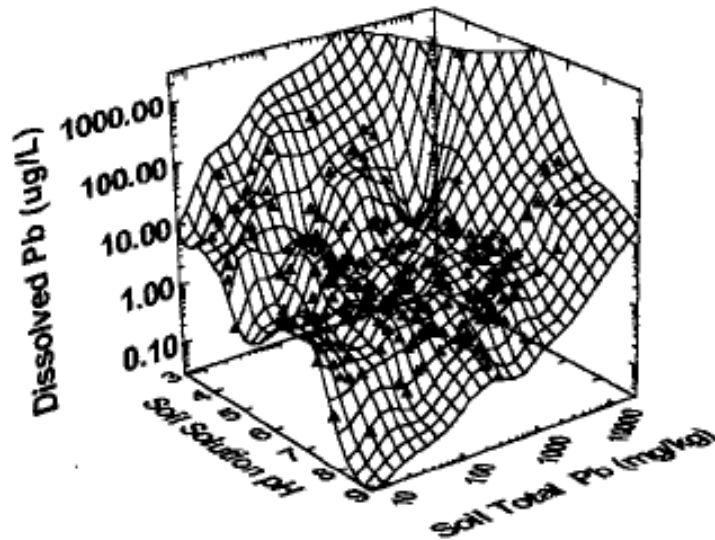
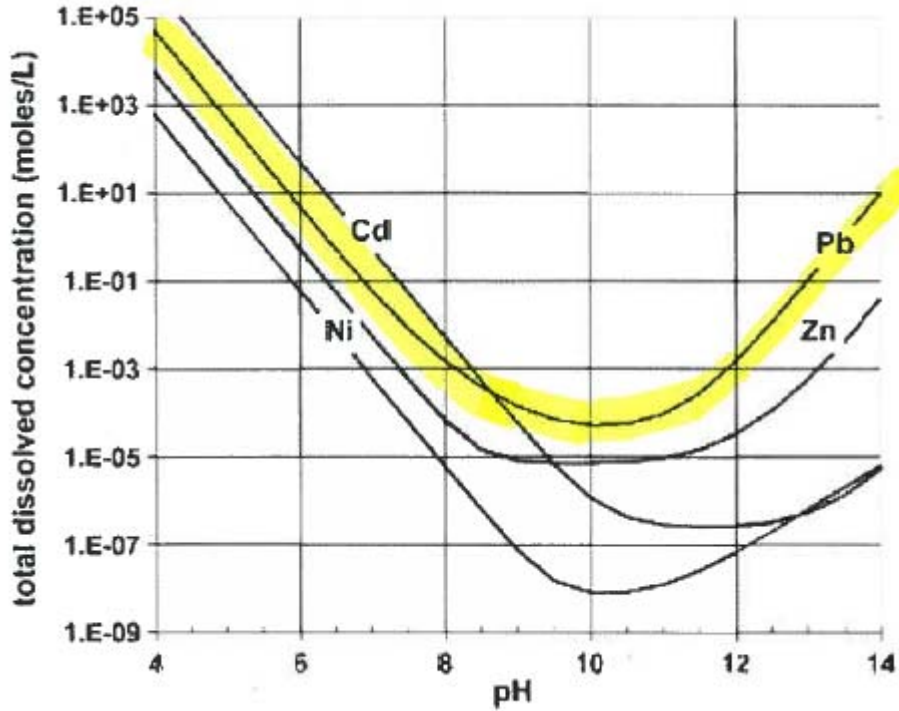


Figure 5.2. Calculated distribution of lead aqueous species as a function of pH for the water composition in Table 5.1. [The species distribution is based on a concentration of 1 micro g/l total dissolved lead.]



Rif. Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter - Sébastien Sauvé, William Hendershot and Herbert E. Allen - Environ. Sci. Technol., 2000, 34 (7), pp 1125-1131

Il liquido DS ha un pH superiore a 12 e una temperatura attorno a 90°C, con un contenuto rilevante in ioni calcio. L'incontro del liquido DS con l'acqua di mare, quest'ultima ricca in bicarbonati e solfati, presuppone la reazione fra il bicarbonato dell'acqua di mare e l'alcalinità del liquido DS e conseguente formazione di carbonati e spostamento del pH nella zona di inertizzazione del piombo. La forma sotto la quale può precipitare il piombo è varia data la matrice profondamente complessa, come riportato in bibliografia: PbCO_3 , $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, PbSO_4 , $\text{Pb}_4(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Da considerare in più l'effetto di coprecipitazione del piombo con il carbonato di calcio, che anch'esso si forma.

Si riportano di seguito gli intervalli dei valori di Kps (costante del prodotto di solubilità) per alcuni composti del piombo:

- PbCO_3 : $10^{-13} - 10^{-14}$ (mol^2/L^2)
- $\text{Pb}(\text{OH})_2$: $10^{-16} - 10^{-20}$ (mol^3/L^3)
- PbSO_4 : 10^{-8} (mol^2/L^2)

Attraverso calcoli matematici è possibile risalire alle concentrazioni in piombo nell'acqua di mare in equilibrio con il solido, rispettivamente per ogni tipo di precipitato, considerando anche la presenza di solfati e l'equilibrio carbonati/bicarbonati nell'acqua di mare. Da tenere presente, comunque, che una valutazione con i soli dati termodinamici è da considerarsi non completa, in quanto non si tiene conto degli aspetti cinetici; pertanto si ritiene la valutazione sperimentale dei valori di concentrazione in piombo nella colonna d'acqua più appropriata per la comprensione dei fenomeni in atto.

La scarsa presenza del piombo nell'acqua di mare è confermata dalle analisi che regolarmente l'ARPAT esegue nella zona antistante lo scarico Solvay (*Corpo idrico: Costa del Cecina - Stazione: Rosignano Lillatro*): la concentrazione media in piombo nella colonna d'acqua è costante e pari a 0,5 $\mu\text{g}/\text{L}$ (controlli eseguiti nel 2010 e 2012), in rapporto al valore di SQA-MA (standard di qualità ambientale, valore medio annuo) pari a 7,2 $\mu\text{g}/\text{L}$, mentre nei sedimenti la concentrazione in piombo rilevata è oscillante da 12 a 16 mg/kg ss (controlli eseguiti nel 2010, 2011 e 2012) a fronte d'un SQA-MA di 30 mg/kg ss (il quale ammette anche un limite di tolleranza in eccesso del 20%, portando il valore a 36 mg/kg ss).

Questi dati sono riportati nell'“*Annuario 2013 dei dati ambientali*”, pubblicato da ARPAT (di cui si allegano le pagine inerenti). Il documento è scaricabile da internet al link: http://www.arpat.toscana.it/documentazione/catalogo-pubblicazioni-arpat/annuario-dei-dati-ambientali-2013-in-infografica/attachment_download/pubblicazione.

Ulteriori considerazioni sono di seguito riportate e provenienti dalla letteratura scientifica.

Secondo la letteratura, il piombo nell'acqua di mare del Mar Mediterraneo si trova nell'intervallo di concentrazione 170 – 340 $\mu\text{g}/\text{L}$ ma è associato ai solidi sospesi; infatti, filtrando l'acqua di



mare con filtri di 1 micron, la concentrazione nel filtrato varia tra 0,6 e 1,5 µg/L⁴. Si allega una tabella con le concentrazioni tipiche degli elementi in acqua di mare⁵.

Esistono vari modelli termodinamici per predire la composizione del precipitato di Pb in presenza di solfati e carbonati, ma tutti prevedono un intervallo di insolubilità per gli stessi valori di pH⁶, intervallo all'interno del quale si trova il pH dell'acqua di mare.

Da un lavoro di ricerca relativo a processi di depurazione alla calce, si evince che l'efficienza di questi trattamenti è incrementata in caso d'uso d'acqua di mare come utile sorgente di bicarbonati, i quali, reagendo con l'alcalinità della calce ($\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$) per produrre carbonati, trasformano la maggior parte dei metalli pesanti in carbonati degli stessi, più facilmente precipitabili⁷ e coprecipitabili con la specie preponderante carbonato di calcio. Diversi riferimenti bibliografici fanno riferimento a questo fenomeno^{8,9,10}.

I riferimenti bibliografici sono elencati a piè di pagina del presente documento ed eventualmente producibili a richiesta.

I tempi di contatto e le ulteriori informazioni per l'impianto di trattamento proposto sono riportate ai successivi punti.

d. Stima tempi contatto e posizione piè d'impianto

In base ai risultati ottenuti dalle prove effettuate sull'impianto pilota e in Laboratorio (vedi punto e. seguente) i tempi stimati necessari per massimizzare l'effetto di complessazione dei metalli sono dell'ordine di almeno 2÷3 minuti.

Di particolare interesse da questo punto di vista sono le prove di laboratorio realizzate per definire in maniera più accurata e controllata la cinetica di complessazione (in particolare del Pb essendo l'elemento più presente vedi punto e. successivo) miscelando il liquido derivante dal

⁴ Lead in The Environment (Geological Survey Professional Paper 957) – T.G. Lovring, Editor – United States Government Printing Office, Washington:1976 – Lead Content in Water M.J. Fishman and J.D. Hem pag. 40

⁵ Enciclopedia della chimica – USES Edizioni Scientifiche - Firenze

⁶ Lead Precipitation in the Presence of Sulphate and Carbonate: Testing of Thermodynamic Predictions – Wat. Res. Vol. 29, No 4, pp. 1085-1092, 1995 – Elsevier Science Ltd

⁷ Chemical aspects of the lime seawater process John Ferguson; Lasse Vrale - Water Pollution Control Federation 56/4; 355-363, 1984.

⁸ Forster. U. (1979) Metal Transfer between solid and aqueous phases. In: Forstner, U. Wittmann, G. T. (ed) Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, pp. 197-270

⁹ The effect of Calcium and Magnesium on Carbonate Mineral Precipitation during reactive transport in a model subsurface pore structure. Victoria H. Boyd – Thesis – Submitted in partial fulfillment of the requirements for degree of Master of Science in Environmental Engineering in Civil Engineering in the Graduate College of the University of Illinois at Urbana-Champaign, 2012, pag. 4

¹⁰ Biogeochemistry of trace metals (Mn, Sr, Rb, Ba, Cu, Zn, Pb and Cd) in a river-wetland –lake system (Balaton region, Hungary) – Aquatic Geochemistry, 1996/1997, Volume 2, Issue 4, pp 379-402

settore distillazione (DS) con le altre acque di processo del Fosso Bianco. Le prove sono state effettuate con queste ipotesi di lavoro:

- è stato aggiunto in maniera volontaria al liquido DS il Pb per ottenere dei tenori elevati sul chiaro pari a circa 1,2÷1,3 mg/l.
- i rapporti di miscele tra il liquido distillazione e le altre acque di processo sono stati variati nel range tipico del Fosso Bianco (1,8÷2.5)
- la temperatura è stata mantenuta sui valori tipici del Fosso Bianco

In tutti i casi i risultati indicano una cinetica di complessazione rapida.

Tenore iniziale Pb sul chiaro del liquido DS - ante neutralizzazione	1.2 - 1.3	mg/l
Tempo di contatto tra liquido DS e le altre acque di processo	Tenore Pb sul chiaro della miscela liquido DS e acque di processo - post neutralizzazione	
<i>min</i>	<i>mg/l</i>	
1	< 0.1	
2	< 0.1	
5	< 0.1	
15	< 0.1	

Basandosi sugli esiti delle prove di cui sopra, lavorare con tempi di contatto maggiori garantirebbe sempre buoni effetti sulla complessazione anche se l'aumento percentuale dell'effetto risulterebbe comunque trascurabile.

In base a quanto appena detto è stata realizzata una valutazione dei tempi di contatto del tratto di Fosso Bianco che funge da reattore di inertizzazione sia nell'attuale assetto che nel futuro assetto dopo la realizzazione del nuovo impianto di trattamento effluenti Sodiera, in cui una parte dell'acqua di mare in uscita dalle colonne di bicarbonatazione sarà sfruttata in un condensatore a contatto diretto e quindi inserita come acqua di processo nel Fosso Bianco in un punto diverso dall'attuale.

La lunghezza del tratto di Fosso Bianco necessaria è stata determinata in base al volume disponibile (calcolato in base alle dimensioni caratteristiche del fosso, alla sua pendenza e quindi al valore di livello del liquido lungo il suo percorso) e alle diverse portate che vi fluiscono.

In base a quanto detto, considerando l'attuale posizione del punto ufficiale di campionamento della Sodiera (piè d'impianto), situato sul Fosso Bianco all'altezza della zona delle "pompe a mare" in corrispondenza della Via Aurelia (secondo quanto dichiarato nella Relazione tecnica dei processi produttivi consegnata con le Integrazioni documentazione unificazione procedimenti

AIA del 01/02/2013 – coordinata GB X = 1616854,606, coordinata GB Y = 4804206,905 – Quota slm = 3,06), i tempi di contatto stimati disponibili per la complessazione risultano:

ASSETTO ATTUALE SCARICHI NEL FOSSO BIANCO		
<i>Tempo di contatto minimo</i>	<i>Tempo di contatto medio</i>	<i>Tempo di contatto massimo</i>
<i>min</i>	<i>min</i>	<i>min</i>
2,9	3,5	9

ASSETTO FUTURO SCARICHI NEL FOSSO BIANCO (post realizzazione impianto trattamento effluenti liquidi)		
<i>Tempo di contatto minimo</i>	<i>Tempo di contatto medio</i>	<i>Tempo di contatto massimo</i>
<i>min</i>	<i>min</i>	<i>min</i>
2,3	2,6	6,5

È possibile quindi concludere che l'attuale posizione del piè d'impianto garantisce i minimi tempi richiesti per il fenomeno di complessazione considerando il fatto che la miscelazione tra il liquido distillazione e le altre acque di processo all'interno del Fosso Bianco avrà un'efficienza meno performante che nelle prove di laboratorio. D'altra parte, il rapporto di miscelazione (portata totale processo su portata liquido DS) previsto nel sistema di trattamento rispetto a quello utilizzato nelle prove dell'impianto pilota, assicura una migliore cinetica nelle condizioni reali.

D'altronde lo spostamento dell'attuale piè d'impianto ancora più a monte del punto attuale non garantirebbe i tempi minimi richiesti per la complessazione dei metalli pesanti.

Si specifica inoltre che:

- in occasione degli autocontrolli periodici effettuati sull'attuale piè d'impianto Sodiera e previsti dal Piano di Monitoraggio e Controllo, sarà tenuto conto della portata derivante dallo scarico dell'acqua di mare in uscita dalle colonne di bicarbonatazione e della portata complessiva dello scarico totale Sodiera per il ricalcolo delle corrette concentrazioni dei parametri controllati al piè d'impianto Sodiera;
- nel caso di controlli da parte degli enti di controllo, sarà cura della scrivente fornire all'ente stesso le informazioni relative alla portata derivante dallo scarico dell'acqua di mare in uscita dalle colonne di bicarbonatazione (metodologia di calcolo in corso di definizione) e della portata complessiva dello scarico totale Sodiera al fine di permettere il ricalcolo delle concentrazioni dei parametri oggetto del controllo.

È necessario specificare inoltre, che in seguito alla realizzazione del futuro impianto di trattamento dell'effluente sodiera descritto nelle Integrazioni sulle modalità trattamento effluente Sodiera del 31/07/2013, dalla portata di acqua di mare in uscita dalle colonne di bicarbonatazione dovrà essere detratta la quota parte di acqua di mare che sarà valorizzata in un condensatore a contatto diretto per la creazione del vuoto della nuova installazione, divenendo di fatto acqua di processo doppiamente impiegata all'interno del processo sodiera, svolgendo anche la funzione già descritta di complessazione dei metalli pesanti.

e. **Esiti prove impianto pilota**

L'impianto pilota installato presso la Sodiera di Rosignano (vedi in Allegato n°1, foto e P&ID semplificati) ha permesso di analizzare in una scala 450 volte più grande i risultati ottenuti nel Laboratorio centrale Solvay di Dombasle in Francia.

Tale installazione ha infatti permesso di studiare il processo in una scala più grande in termini di conduzione, scelta dei reattivi, regolazioni e nello stesso tempo di fornire i dati necessari al dimensionamento dell'eventuale unità industriale.

Sia le prove in laboratorio sia quelle sul pilota hanno previsto i seguenti step:

- riduzione tenore ammoniacca con clorazione (uso di ipoclorito di sodio);
- eliminazione dell'eccesso di cloro attivo attraverso opportuno riducente (solfidato di sodio);
- neutralizzazione (abbassamento del pH) del liquido di distillazione con le acque di processo del Fosso Bianco al fine di garantire la precipitazione ed l'inertizzazione dei metalli pesanti ed in particolare del Pb.

In tutte le prove effettuate (laboratorio e pilota) la fase di neutralizzazione è stata individuata specificatamente allo scopo di validare il processo di abbattimento per precipitazione/inertizzazione dei metalli pesanti.

Tutto questo è in accordo con quanto storicamente riscontrato in Solvay. In particolare nella seguente tabella inerente ai fluidi di processo (già fornita nelle Integrazioni documentali inviate il 17 dicembre 2013) si evince come:

- le concentrazioni dei metalli pesanti nella fase liquida non sono presenti in quantità apprezzabili;
- solo il piombo nell'effluente uscente dal settore distillazione presenta la seguente ripartizione percentuale tra la fase solida (41%) e quella liquida (59%);
- dopo l'unione dell'effluente uscente dalla distillazione con le altre acque di processo (appunto quanto studiato e simulato nel processo di neutralizzazione di laboratorio e del pilota) praticamente tutto il piombo è presente nella fase solida, dimostrando che la riduzione del Pb nella fase liquida non sia da imputare all'effetto diluizione, ma sostanzialmente al fenomeno di precipitazione/inertizzazione descritto al precedente punto c) di queste Integrazioni rif. CIPPC-00-2013-00024000 del 20/12/2013.

		As			Cd			Cr			Cu		
		mg/l	kg/yr	% of total	mg/l	kg/yr	% of total	mg/l	kg/yr	% of total	mg/l	kg/yr	% of total
PL 1	Clarified DS liquid for CaCl ₂ production (7)	0,038	35,62	1,6	0,001	0,94	0,5	0,047	44,05	1,8	0,009	8,44	0,5
PL 2	Cunetta effluent (clear fraction) (8)	0,0009	7,14	0,3	0,001	7,93	3,9	0,0195	154,59	6,5	0,003	23,78	1,3
PL 2	Cunetta effluent (solids fraction) (8)	0,2502	1983,54	90,7	0,0187	148,25	72,6	0,2603	2063,61	86,4	0,2164	1715,58	92,3
PL 3	Brine purification sludge (clear fraction) (9)	0,0009	0,15	0,0	0,00025	0,04	0,0	0,024	3,99	0,2	0,005	0,83	0,0
PL 3	Brine purification sludge (solids fraction) (9)	0,362	60,24	2,8	0,035	5,82	2,9	0,389	64,73	2,7	0,383	63,73	3,4
PL 4	CaCl ₂ solution (10)	0,0082	0,27	0,0	0,002	0,07	0,0	0,073	2,40	0,1	0,014	0,46	0,0
PL 5	Effluent from washers lime-kiln gas (11)	0,0495	95,40	4,4	0,01965	37,87	18,5	0,0278	53,58	2,2	0,0226	43,55	2,3
PL 6	Wash water electrofilter (12)	0,457	4,67	0,2	0,321	3,28	1,6	0,119	1,22	0,1	0,263	2,69	0,1
		2187			204			2388			1859		
Ripartizione in liquido/solido dei vari metalli nei fluidi di processo		solids frac	2043,772	93,5	solids frac	154,0739	75,5	solids frac	2128,336	89,1	solids frac	1779,307	95,7
		clear frac	143,24	6,5	clear frac	50,1227	24,5	clear frac	259,8368	10,9	clear frac	79,75503	4,3
		1991			156			2218			1739		
Ripartizione in liquido/solido dei vari metalli nel liquid DS		solids frac	1984	99,6	solids frac	148	94,9	solids frac	2064	93,0	solids frac	1716	98,6
		clear frac	7,14	0,4	clear frac	7,93	5,1	clear frac	154,59	7,0	clear frac	23,78	1,4
		mg/L			kg/yr			mg/L			kg/yr		
E 1	Fosso Bianco (Solids Fraction) (13)	0,02357	1830,746	99,4	0,00224	173,9869	97,8	0,02484	1929,391	81,3	0,02185	1697,149	95,0
E 1	Fosso Bianco (Clear Fraction) (13)	0,00015	11,65091	0,6	0,00005	3,883637	2,2	0,00057	442,7346	18,7	0,00115	89,32364	5,0

		Hg			Ni			Pb			Zn		
		mg/l	kg/yr	% of total	mg/l	kg/yr	% of total	mg/l	kg/yr	% of total	mg/l	kg/yr	% of total
PL 1	Clarified DS liquid for CaCl ₂ production (7)	0,00069	0,65	1,9	0,021	19,68	1,1	0,399	373,99	6,3	0,224	209,96	1,7
PL 2	Cunetta effluent (clear fraction) (8)	0,00017	1,35	3,9	0,0015	11,89	0,7	0,2505	1985,91	33,6	0,016	126,84	1,0
PL 2	Cunetta effluent (solids fraction) (8)	0,0027	21,41	62,4	0,2008	1591,90	89,2	0,2874	2278,45	38,6	1,4033	11125,08	90,5
PL 3	Brine purification sludge (clear fraction) (9)	0,00022	0,04	0,1	0,005	0,83	0,0	0,0005	0,08	0,0	0,013	2,16	0,0
PL 3	Brine purification sludge (solids fraction) (9)	0,0213	3,54	10,3	0,586	97,51	5,5	0,745	123,97	2,1	2,502	416,33	3,4
PL 4	CaCl ₂ solution (10)	0,00083	0,03	0,1	0,049	1,61	0,1	0,133	4,38	0,1	0,027	0,89	0,0
PL 5	Effluent from washers lime-kiln gas (11)	0,00375	7,23	21,1	0,031	59,74	3,3	0,5155	993,47	16,8	0,182	350,75	2,9
PL 6	Wash water electrofilter (12)	0,0066	0,07	0,2	0,057	0,58	0,0	14,641	149,63	2,5	5,817	59,45	0,5
		34			1784			5910			12291		
Ripartizione in liquido/solido dei vari metalli nei fluidi di processo		solids frac	24,94938	72,7	solids frac	1689,413	94,7	solids frac	2402,418	40,7	solids frac	11541,41	93,9
		clear frac	9,352878	27,3	clear frac	94,34727	5,3	clear frac	3507,472	59,3	clear frac	750,0572	6,1
		23			1604			4264			11252		
Ripartizione in liquido/solido dei vari metalli nel liquid DS		solids frac	21	94,1	solids frac	1592	99,3	solids frac	2278	53,4	solids frac	11125	98,9
		clear frac	1,35	5,9	clear frac	11,89	0,7	clear frac	1985,91	46,6	clear frac	126,84	1,1
		mg/L			kg/yr			mg/L			kg/yr		
E 1	Fosso Bianco (Solids Fraction) (13)	0,00095	73,78909	84,1	0,01809	1405,1	87,9	0,04317	3353,132	99,4	0,11812	9174,703	97,9
E 1	Fosso Bianco (Clear Fraction) (13)	0,00018	13,98109	15,9	0,0025	194,1818	12,1	0,00025	19,41818	0,6	0,0025	194,1818	2,1

Le analisi (su ICP-OES) dei metalli pesanti, (Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Zn, Pb...) sui campioni prelevati dal liquido uscente dalla distillazione ed in ingresso all'impianto pilota (tabella seguente), hanno ulteriormente evidenziato come l'unico elemento ancora presente in quantità non trascurabili nel liquido chiaro sia il Pb.

	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
<i>Liquido distillazione ingresso neutralizzazione</i>	< 0.05	< 0.01	0.01	< 0.01	0.05	0.030	< 0.05	0.43	0.030
Prova 1 <i>Acque di processo</i>	0.16	< 0.005	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.064	< 0.05	< 0.05	0.005
<i>Liquido di risulta in uscita da neutralizzazione</i>	< 0.07	< 0.007	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.007	< 0.07	< 0.07	< 0.007
<i>Liquido distillazione ingresso neutralizzazione</i>	0.06	< 0.01	0.01	< 0.01	0.06	0.030	< 0.05	0.93	0.030
Prova 2 <i>Acque di processo</i>	0.09	< 0.006	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.049	< 0.06	< 0.06	< 0.006
<i>Liquido di risulta in uscita da neutralizzazione</i>	< 0.07	< 0.007	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.007	< 0.07	< 0.07	< 0.007
<i>Liquido distillazione ingresso neutralizzazione</i>	< 0.06	< 0.01	0.04	< 0.01	0.05	0.010	< 0.06	1.23	0.080
Prova 3 <i>Acque di processo</i>	< 0.05	< 0.005	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.005	< 0.05	< 0.05	< 0.005
<i>Liquido di risulta in uscita da neutralizzazione</i>	< 0.08	< 0.008	0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.008	< 0.08	< 0.08	< 0.008
<i>Liquido distillazione ingresso neutralizzazione</i>	< 0.05	< 0.005	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.005	< 0.05	0.09	0.015
Prova 4 <i>Acque di processo</i>	< 0.05	< 0.005	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.101	< 0.05	< 0.05	< 0.005
<i>Liquido di risulta in uscita da neutralizzazione</i>	< 0.05	< 0.005	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.005	< 0.05	< 0.05	< 0.005
<i>Liquido distillazione ingresso neutralizzazione</i>	< 0.06	< 0.006	0.01	< 0.01	< 0.01	0.007	< 0.06	< 0.06	0.016
Prova 5 <i>Acque di processo</i>	< 0.05	< 0.006	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.006	< 0.06	< 0.06	< 0.006
<i>Liquido di risulta in uscita da neutralizzazione</i>	< 0.05	< 0.005	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.005	< 0.05	< 0.05	< 0.005

Tale tabella permette anche di capire la ragione per cui è stato scelto il piombo come elemento principale da monitorare durante la fase di neutralizzazione svolto dalle acque di processo sul liquido di distillazione (i valori in concentrazione riportati in tabella si riferiscono al liquido chiaro).

Come è possibile evincere dalla tabella precedente, anche le analisi di laboratorio (svolte con gli stessi parametri di marcia dello skid pilota – vedi di seguito) sui fluidi prelevati dal pilota

evidenziano valori di piombo al di sotto del limite di 0,2 mg/l sul chiaro del fluido di risulta in uscita.

Durante le campagne in continuo effettuate sull'impianto pilota sono stati testati rapporti di miscelazione più bassi (definiti come Q_{TOT}/Q_{DS} con Q_{DS} = portata in m³/h uscita distillazione e Q_{TOT} = somma delle portate in m³/h del liquido uscita distillazione e di tutte le altre acque di processo) pari a 1,6÷2,0 ponendosi di fatto in una situazione più cautelativa rispetto alla capacità delle acque di processo di ridurre il valore del pH del liquido di distillazione.

Sono stati inoltre variati anche i tempi di soggiorno fino al minimo di quanto il lay-out del pilota ha permesso (2 minuti circa).

Il piombo in ingresso al trattamento è stato variato tra 0,1 e 1,55 mg/l nel liquido chiaro, mentre in uscita dalla neutralizzazione è stato praticamente sempre minore a 0,2 mg/l sul liquido chiaro e ciò conferma l'abbattimento attraverso le acque di processo del Fosso Bianco. I tempi minimi di soggiorno testati nel pilota sono confrontabili a quelli disponibili nel Fosso Bianco dal punto di unione del liquido di distillazione con le altre acque di processo fino all'attuale punto di campionamento ufficiale della Sodiera (vedi punto d.) delle presenti integrazioni).

Di seguito si riporta una tabella sintetica e di riepilogo delle prove realizzate sul pilota:

	Pb - Limite ≤ 0.2 mg/l		
	Liquido distillazione ingresso neutralizzazione	Acque di processo	Liquido di risulta in uscita da neutralizzazione
	mg/l	mg/l	mg/l
Media	0.48	0.16	0.15
Scarto-tipo	0.38	0.10	0.06
N°-val	53	3	53

Come è stato precedentemente descritto il piombo ha un comportamento particolare in funzione del pH. Risulta infatti solubile a pH basici come nel caso del liquido in uscita dalla distillazione essendo presente sotto forma di composti stabili in questo range di pH e rendendo di fatto la sua insolubilizzazione più difficile. L'abbassamento del pH in seguito all'aggiunta delle altre acque di processo (contenenti anche acqua di mare) determina una insolubilizzazione del Pb nella fase solida. Di seguito si riporta una tabella che riassume la percentuale di ripartizione del Pb nel solido contenuto nell'effluente uscente dalla distillazione e in quello contenuto nello stesso effluente dopo l'aggiunta delle acque di processo durante le prove effettuate sul pilota:

	% ripartizione del Pb nel solido
Fluido ingresso neutralizzazione	20 - 30 %
Fluido uscita neutralizzazione	> 90 %

Tutto questo conferma che l'effetto "diluizione" delle altre acque di processo sul liquido distillazione è praticamente trascurabile e di minor impatto rispetto alla riduzione del tenore di Pb sul chiaro dell'effluente in uscita dalla fase di complessazione, in quanto praticamente tutto il metallo si ritrova inertizzato nella fase solida.

Il primo progetto industriale era stato studiato sulla base degli step previsti dall'impianto pilota. In particolare il progetto prevedeva come passaggi principali:

- unità di pompaggio per recuperare il liquido di distillazione dalla sezione del Fosso Bianco definita "cunetta" attraverso pompe verticali dedicate (con portate medie di 700÷800 m³/h);
- unità di riduzione del tenore di ammoniaca attraverso clorazione con soluzione di ipoclorito di sodio, regolando l'eccesso ottimale di cloro attivo rispetto all'ammoniaca [circa 1,7-1,75 (mol ClO⁻)/(mol NH₃)] per massimizzare il passaggio da NH₃ a N₂. L'introduzione della soluzione d'ipoclorito di sodio sarebbe stata regolata con l'utilizzo di analizzatore di NH₃ per monitorare il tenore di ammoniaca in ingresso e in uscita;
- unità di dechlorazione per distruggere l'eccesso di cloro attivo attraverso introduzione di soluzione di solfidrato di sodio regolando il potenziale redox dell'effluente in uscita dal settore dechlorazione;
- unità d'inertizzazione dei metalli pesanti (in particolare del Pb essendo l'elemento presente nella fase chiara in maniera non trascurabile) attraverso l'abbassamento del pH del liquido uscita distillazione ad opera della miscelazione con le altre acque di processo.

Con le prime prove effettuate sullo skid pilota si sono notate alcune problematiche in particolare le più rilevanti legate alla tipologia del fluido:

- presenza di fase solida con granulometria più grossa che si accumulava rapidamente nei serbatoi e negli analizzatori e che rendeva difficoltosa la regolazione dell'eccesso di cloro attivo con varie ripercussioni su tutto il processo di trattamento;
- necessità di lavorare con potenziali redox più bassi e quindi maggior eccesso di solfidrato di sodio per compensare la variabilità del processo a monte descritta al punto precedente;
- formazione di importanti incrostazioni sulle apparecchiature dedicate alla fase di neutralizzazione dei metalli pesanti dovuta alla precipitazione che si realizzava dal mescolamento del liquido di distillazione con le altre acque di processo. Questo fenomeno causava ripetutamente fenomeni di otturazione e di arresto del pilota.

In base a questi risultati sono state prese delle prime decisioni:

- necessità di prevedere una prima fase di separazione dei solidi di maggiori dimensioni (>100 µm) che avrebbe impedito veloci intasamenti delle apparecchiature a valle. I solidi così separati sarebbero stati inviati a valle del trattamento e a monte del piè d'impianto.
- decisione di utilizzare direttamente il Fosso Bianco come reattore di inertizzazione, piuttosto che riserve dedicate, per impedire le problematiche di formazioni di incrostazioni riscontrate nella fase di complessazione evidenziate nel pilota. Tale decisione è poi stata comunque mantenuta in tutti gli step successivi.

Le successive prove effettuate sullo skid pilota hanno permesso di ottenere le seguenti indicazioni:

- necessità di aumentare l'eccesso di cloro attivo rispetto all'ammoniaca a valori più importanti 2,0-2.1 (mol ClO⁻)/(mol NH₃);
- necessità di aumentare il consumo di solfidrato sia per l'aumento dell'eccesso di cloro attivo sia per essere sicuri di lavorare sempre in eccesso di solfidrato;
- grosse difficoltà a gestire il settore di separazione preliminare a causa della tipologia del fluido che oltre ad essere fortemente abrasivo risulta avere una temperatura elevata (>80°C) e fortemente incrostante (presenza di solfati e calce), tutti questi problemi fluidodinamici rendevano molto difficoltoso la gestione della fase a valle;
- buoni risultati circa la capacità di complessazione dei metalli (secondo quanto indicato già precedentemente).

In base alle indicazioni fornite dalle prove, con il supporto della sede tecnica centrale di Bruxelles, sono state studiate in successione 5 soluzioni attraverso le quali con scelte tecnologiche diverse si è cercato di individuare la migliore scelta tecnico/economica rispettando la successione delle fasi previste dal pilota. Nonostante tutto questo la migliore soluzione individuata presentava i seguenti inconvenienti:

- molti dubbi sulla funzionalità della separazione preliminare. Tale settore invece risulta molto importante in quanto impedendo la normale marcia dell'impianto di trattamento determina anche instabilità della marcia dell'intera Sodiera con ripercussioni negative sul settore distillazione;
- riduzione del tenore residuo di ammoniaca in uscita dalla distillazione tramite un trattamento chimico che prevede l'utilizzo massiccio di ulteriori reagenti problematici a livello ambientale (ipoclorito di sodio e solfidrato di sodio);
- consumo molto elevato di reagenti viste le notevoli portate e la necessità di lavorare con eccessi alti per compensare la difficoltà di gestione di miscelazione:
 - consumi di soluzione di ipoclorito di sodio al 14% in peso di 1,6÷2,8 t/h [costo annuo dell'ordine di 1,4÷1,9 M€]
 - consumi di soluzione di solfidrato di sodio al 35% in peso di 100÷200 kg/h [costo annuo dell'ordine di 0,85÷1,15 M€]
- impianto con basso aspetto ecosostenibile alla luce di tutto quanto sopra;
- alto costo d'investimento: il più basso 10 M€ circa

Tutto questo ha condotto la Società Solvay a valutare una soluzione alternativa con l'obiettivo di mantenere i risultati positivi analizzati con il pilota (complessazione metalli pesanti) ma migliorare gli aspetti negativi evidenziati.

Dopo alcuni mesi di studi in collaborazione con la sede tecnica centrale è stata individuata la soluzione già presentata nelle Integrazioni sulle modalità trattamento effluente Sodiera del 31/07/2013 a cui si rimanda per la descrizione di dettaglio.

Quest'impianto benchè presenti un costo d'investimento (9.64 M€) paragonabile a quello precedente risulta avere molti vantaggi:

- trattamento di riduzione del tenore di ammoniaca attraverso processo fisico e non chimico eliminando l'uso di reagenti problematici da un punto di vista ambientale; infatti il liquido uscita dalla distillazione con la prima soluzione sarebbe scaricato ad una temperatura molto elevata senza alcun recupero energetico, invece nell'impianto proposto si prevede il passaggio del liquido distillazione su due degassatori posti in parallelo e operanti ad un vuoto spinto che garantisce la riduzione della pressione parziale dell'ammoniaca e quindi della sua solubilità nel liquido. Dall'altra parte si ha la riduzione della temperatura del liquido distillazione con recupero di portata di vapore sfruttata per migliorare il processo Sodiera;
- il vapore recuperato permette di concentrare, attraverso processo tipico di una salina, una certa quota di salamoia epurata con relativa produzione di slurry utilizzato successivamente per saturare la salamoia ammoniacale inviata alle colonne di precipitazione. Tutto questo aumenta il rendimento del processo Sodiera con importanti riduzioni dei consumi di materie prime secondo la seguente tabella:

Tabella riduzione consumi materie prime							
Riduzione consumo NaCl (100% wt)		Riduzione consumo CaO (100% wt)		Riduzione consumo vapore		Riduzione prelievo H2O dolce per salamoia	
t/h	t/anno	t/h	t/anno	t/h	t/anno	m3/h	m3/anno
8,8	77.088	0,2	1.752	7,8	68.328	26,4	231.264

Risulta quindi evidente come questa soluzione sia più ecosostenibile di quella precedente e permetta di ridurre il consumo di importanti materie prime;

- valorizzazione di una quota parte dell'acqua di mare in uscita dalle colonne di bicarbonatazione come agente di condensazione nel condensatore a contatto diretto con i vapori di processo derivanti dalla concentrazione della salamoia. E' opportuno evidenziare che tale portata, già utilizzata nel settore di precipitazione (colonne di bicarbonatazione), essendo a contatto diretto con il processo nel condensatore sarà di fatto uno scarico di processo e come tale sarà detratta dalla totalità della portata dell'acqua di mare in uscita dalle colonne di precipitazione al fine della determinazione delle concentrazioni dei parametri della tabella 5 al piè d'impianto sodiera;
- nell'impianto proposto è stata mantenuta e inglobata, senza nessuna complicazione di lay-out, la fase di inertizzazione dei metalli pesanti come già prevista nelle prime soluzioni avendo verificato il buon esito delle prove sia in termini termodinamici che cinetici;
- in ultima analisi il progetto proposto non complica come i precedenti la linea di scarico del liquido distillazione, fluido che a causa delle sue caratteristiche risulta avere una fluidodinamica complessa e problematica. Di fatto questo permette di non creare inutili perturbazioni al settore di distillazione.



SOLVAY

asking more from chemistry®

SOLVAY CHIMICA ITALIA

Stabilimento di Rosignano Marittimo

Via Piave, 6

***Metodologia di stima per le emissioni in atmosfera
derivanti dalle valvole di sicurezza dei forni a calce***

Data: Gennaio 2014



ambiente sc –Firenze, via di Soffiano, 15 - tel. 055-7399056 – Carrara, via Frassina 21 – Tel. 0585-855624

INDICE

1. PREMESSA.....	3
2. VALUTAZIONE EMISSIONI IN ATMOSFERA DALLE VALVOLE DI SICUREZZA DEI FORNI A CALCE	3
Stima della portata.....	3
Valutazione delle concentrazioni alle emissioni	5
Calcolo del flusso emesso	5

1. PREMESSA

In seguito alla richiesta effettuata da Ispra in merito alla possibilità di valutare il flusso di massa emesso dalle valvole di sicurezza a servizio dei forni a calce, nel seguito si riporta la metodologia proposta dall'azienda per l'effettuazione di tale stima.

2. VALUTAZIONE EMISSIONI IN ATMOSFERA DALLE VALVOLE DI SICUREZZA DEI FORNI A CALCE

Di seguito si descrive la metodologia di stima delle emissioni in atmosfera correlate all'apertura delle valvole di sicurezza a servizio dei forni a calce presenti nell'UP Sodiera e Cloruro di Calcio.

In particolare viene di seguito descritta la modalità di stima:

- della portata emessa al camino;
- delle concentrazioni di NO_x, SO_x, MPT e IPA;
- del flusso di massa totale annuo emesso dalle PSV.

STIMA DELLA PORTATA

Non essendo presente alcuna misura di portata sulle tubazioni su cui sono installate le PSV dei singoli forni, l'azienda ha effettuato le valutazioni necessarie al fine di stimare la portata in uscita dalle stesse sulla base:

- della pressione limite di apertura della PSV;
- delle caratteristiche chimico-fisiche del gas;
- delle perdite di carico complessive della tubazione di messa in aria.

In particolare, sono state effettuate valutazioni differenti in relazione alle due tipologie di forni presenti (forni tradizionali e forni Eberhardt) operanti a diverse pressioni e, quindi, aventi pressioni di apertura della valvola diverse.

Partendo dalla pressione di apertura della PSV (2 mmH₂O per forni tradizionali e 10 mmH₂O per forni Eberhardt), sulla base della composizione tipica del gas in uscita dal settore forni a calce dello stabilimento di Rosignano¹, e utilizzando in prima approssimazione l'equazione di stato dei gas perfetti per calcolare la densità del flusso, è stato possibile valutare le perdite di carico nel condotto di uscita al variare del grado di apertura della valvola PSV.

In particolare sono stati effettuati 5 step di calcolo (apertura PSV al 0%, 25%, 50%, 75%, 100%) da cui:

¹ Periodicamente è redatto un rapporto tecnico relativo ai tutti parametri caratteristici di funzionamento dell'impianto sodiera, comprensivo anche della composizione del gas in uscita dai forni a calce; i rapporti redatti dai vari stabilimenti sono gestiti dalla direzione tecnica centrale Solvay.

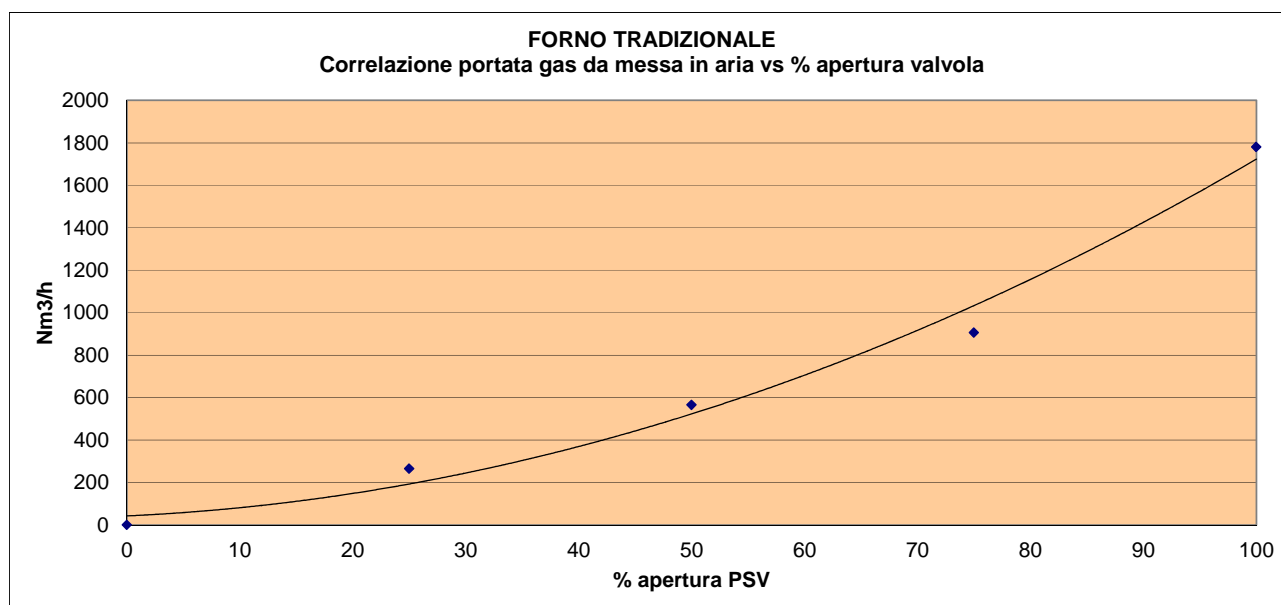
Percentuale apertura (%)	Portata gas da PSV (Nm ³ /h)
0	0
25	265
50	565
75	906
100	1780

Forno tradizionale

Percentuale apertura (%)	Portata gas da PSV (Nm ³ /h)
0	0
25	501
50	1077
75	1756
100	3230

Forno Eberhardt

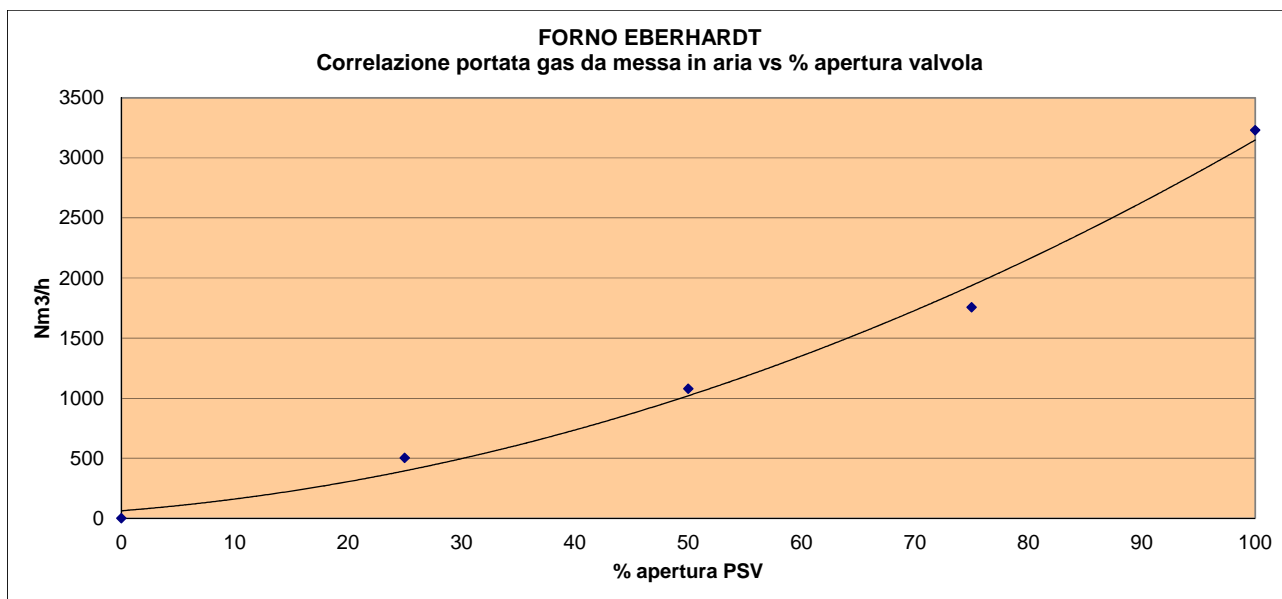
Di seguito si riportano le due correlazioni ottenute tra la portata del gas emesso e la percentuale di apertura della valvola.



Correlazione per la valutazione della portata emessa per Forno tradizionale

Quindi definito con x il grado di apertura [%] della PSV per la valutazione della portata emessa da un forno tradizionale si assume che:

1. se $x \leq 5\%$ → $Q = 0$ (in accordo con la tecnica e l'esperienza pratica)
2. se $x > 5\%$ → $Q = 0,144 x^2 + 2,415 x + 42,860$ (polinomiale associata)



Correlazione per la valutazione della portata emessa per Forno Eberhardt

Quindi definito con x il grado di apertura [%] della PSV per la valutazione della portata emessa da un forno tradizionale si assume che:

1. se $x \leq 5\%$ → $Q = 0$ (in accordo con la tecnica e l'esperienza pratica)
2. se $x > 5\%$ → $Q = 0,234 x^2 + 7,443 x + 62,514$ (polinomiale associata)

VALUTAZIONE DELLE CONCENTRAZIONI ALLE EMISSIONI

Le emissioni generate dall'apertura delle PSV a servizio dei forni a calce non sono state oggetto di controllo periodico in quanto sistemi di emergenza che garantiscono il mantenimento delle condizioni di sicurezza dell'impianto.

I dati di concentrazione che verranno utilizzati per la valutazione del flusso emesso dai suddetti camini sono stati quindi ricavati da monitoraggi conoscitivi, effettuati a spot nel corso degli anni precedenti; tali dati verranno integrati mediante ulteriori campionamenti effettuati allo scopo.

I monitoraggi permetteranno, quindi, di caratterizzare il flusso; i dati ricavati verranno considerati costanti nell'emissione del periodo considerato.

CALCOLO DEL FLUSSO ANNUALE EMESSE

La portata emessa è data dalla somma delle portate medie orarie sul periodo di riferimento², determinata sulla base delle correlazioni sopra descritte.

Tale portata verrà quindi utilizzata, insieme alla concentrazione media di cui al punto precedente, per calcolare il flusso di massa della sostanza nel periodo stesso.

² Il periodo di riferimento può essere impostato in base a quanto richiesto (mensile, semestrale, annuale)

ALLEGATO 1

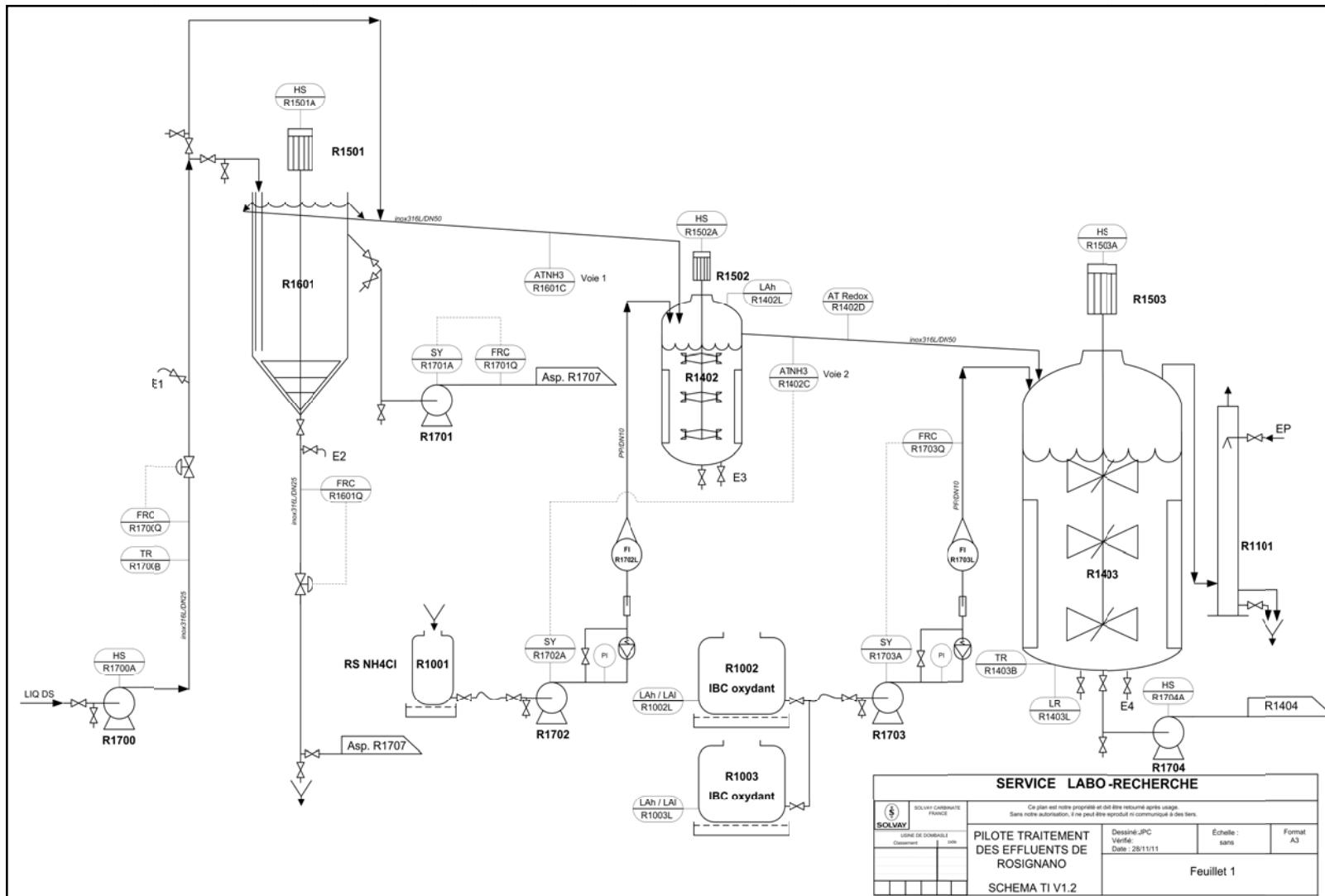
Foto e P&ID skid pilota Rosignano



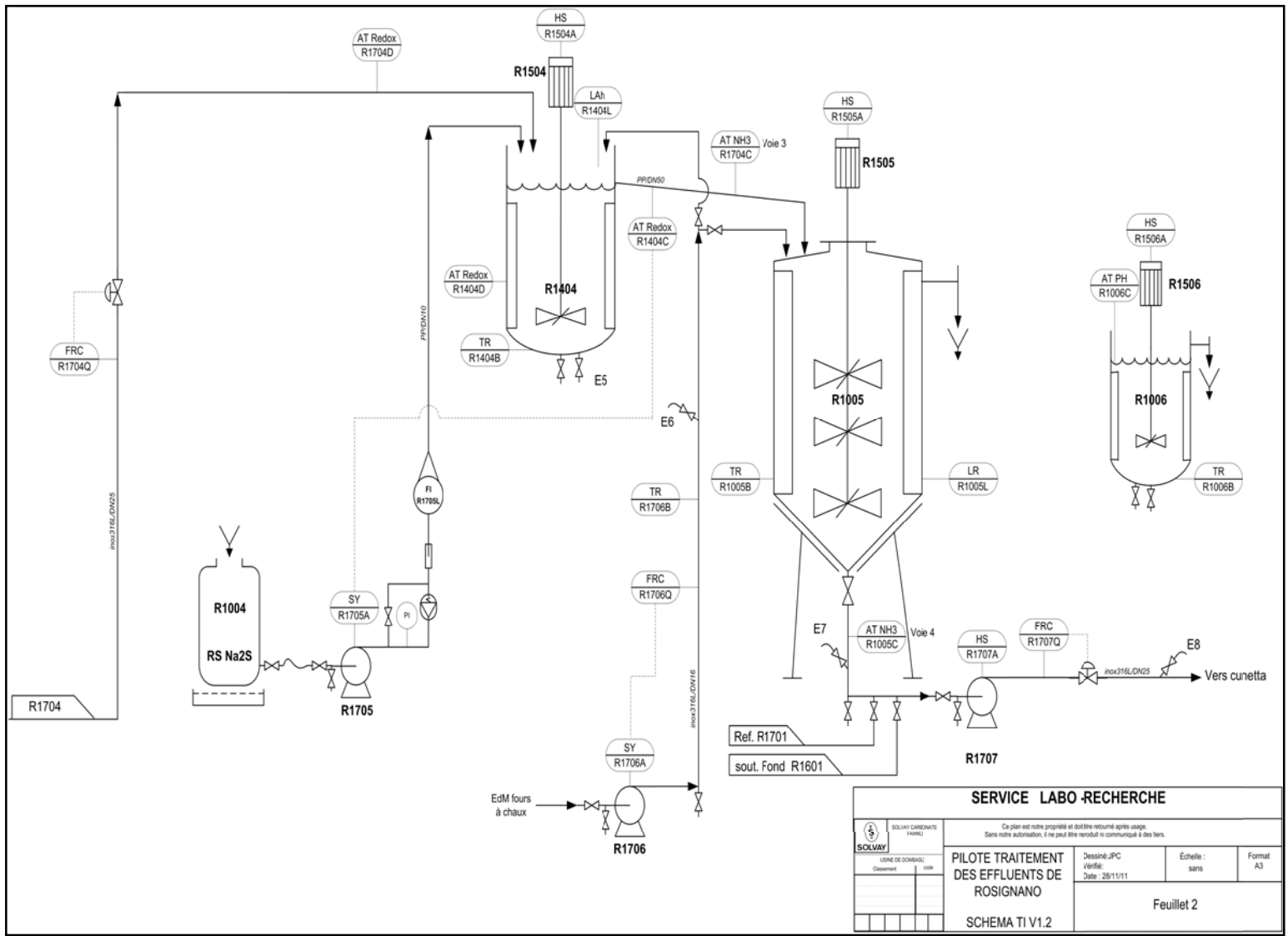
Foto 1. Vista frontale dello skid



Foto 2. Vista laterale dello skid



SERVICE LABO-RECHERCHE			
SOLVAY CARBONATE FRANCE <small>CEMENT</small> <small>UR</small>		<small>Ce plan est notre propriété et doit être retourné après usage. Sans notre autorisation, il ne peut être reproduit ni communiqué à des tiers.</small>	
<small>LEGER DE DONNER</small> <small>Client</small> <small>Date</small>		Dessiné: JPC Vérifié: Date: 28/11/11	Echelle: sans Format: A3
PILOTE TRAITEMENT DES EFFLUENTS DE ROSIGNANO SCHEMA TI V.1.2		Feuille 1	



SERVICE LABO RECHERCHE			
SOLVAY CARBONATE HYDRO <small>Ce plan est notre propriété et doit être retourné après usage. Sans notre autorisation, il ne peut être reproduit ni communiqué à des tiers.</small>		Dessiné: JPC vérifié: Date: 28/11/11	
USINE DE DONNAILL Classement: 0000		Echelle: sans Format: A3	
Ref. R1701 sout. Fond R1601		PILOTE TRAITEMENT DES EFFLUENTS DE ROSIGNANO SCHEMA TI V1.2	
		Feuille 2	