

Via PEC

Spett.li

**Ministero dell'Ambiente e della Tutela
del Territorio e del Mare**
Direzione generale per le valutazioni e le
autorizzazioni ambientali (DVA)

I.S.P.R.A. – Servizio ISP

A.R.P.A. Toscana
Area Vasta Centro – Settore Rischio
Industriale

FPo - Rosignano, 15 aprile 2016

Oggetto: Invio documento relativo alla prescrizione n°10b del PIC

**Riferim.: D.M. 0000177 del 07/08/2015 - Gestori SOLVAY CHIMICA
ITALIA S.p.A. e INOVIN Produzione Italia S.r.l., Comune di
Rosignano Marittimo (LI)**

Con la presente si invia, nelle modalità richieste, la documentazione
relativa alla prescrizione n°10 parte b del Parere Istruttorio Conclusivo (vedi
pag.247/256 dello stesso), corredata del pagamento della tariffa corrispondente.

Distinti saluti.

Il Referente A.I.A.

(POSAR dr. Francesco)

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Francesco Posar', written over a light blue grid background.

PRESCRIZIONE n°10b del PIC, pag. 247/256

Approvvigionamento idrico e scarichi idrici:

b) Entro 6 mesi dal rilascio del presente provvedimento di modifica AIA il Gestore dovrà fornire un progetto esecutivo con relativo cronoprogramma per la realizzazione delle seguenti opere, entro i successivi 18 mesi:

- i. sistema di trattamento dello scarico del settore depurazione della salamoia (BAT n.11) attraverso il convogliamento dello scarico del settore purificazione salamoia al nuovo impianto di trattamento reflui;*
- ii. sistema di controllo automatico della portata di acqua di mare alimentata al condensatore a contatto diretto, previsto nel progetto, in modo da minimizzare la portata di acqua necessaria per la condensazione del vapore in alimentazione; misurandone il valore in continuo. In fase di progettazione esecutiva dovrà essere fornita evidenza dell'efficienza attesa per l'abbattimento dei metalli mediante l'impiego di acqua di mare.*

i. Progetto esecutivo e cronoprogramma del sistema di trattamento degli effluenti liquidi Sodiera

Questo paragrafo ha lo scopo di fornire gli elementi per la descrizione del progetto esecutivo del nuovo impianto trattamento degli effluenti liquidi Sodiera già brevemente presentato a pag 168-169/256 del PIC.

Ad oggi (aprile 2016) il Gestore ha realizzato lo “studio preliminare” ed è appena terminato lo “studio di base”.

In base a quanto detto il progetto esecutivo qui presentato può considerarsi quasi definitivo anche se nel corso dei mesi successivi, durante l'ingegneria di dettaglio, potrebbe subire qualche leggera modifica non sostanziale in alcuni settori.

Per motivi di utilizzi interni il Gestore ha deciso di denominare il progetto del trattamento degli effluenti liquidi di Sodiera con il nome: “SALT Project”.

Di seguito la lista di documenti (forniti separatamente in Allegato a questo documento) che illustrano il progetto esecutivo:

N° Allegato	Titolo
Allegato 1	General process description
Allegato 2	Functional requirement specification - Basic Study
Allegato 3	Schema a blocchi
Allegato 4	R.262581-2 – Planimetria Imp. tratt. effluenti SO
Allegato 5	R.262581-1 – Planimetria generale settore Alkali con nuovo Imp. tratt. effluenti SO
Allegato 6	R.262581-3 – P&I Settore A e E
Allegato 7	R.262581-4 – P&I Settore B
Allegato 8	R.262581-5 – P&I Settore C1/3
Allegato 9	R.262581-6 – P&I Settore C2/3 e D
Allegato 10	R.262581-7 – P&I Settore C3/3
Allegato 11	Cronoprogramma progetto

Di seguito a complemento delle informazioni presenti negli Allegati di cui sopra il Gestore ritiene opportuno sottolineare le seguenti note integrative.

1. Nei mesi successivi durante l'ingegneria di dettaglio non si escludono delle leggere modifiche non sostanziali rispetto a quanto riportato nei documenti sopra citati.
2. Per quanto riguarda il settore B è opportuno far notare che al momento non sono ancora disponibili i P&I del package del vuoto. Il Gestore ha deciso di richiedere ad alcune ditte specializzate la fornitura del package del vuoto (condensatore e gruppo generante il vuoto). Tale scelta è stata dettata per motivi specifici di know-how in modo da installare un package altamente affidabile vista la necessità di esercire un impianto funzionante in continuo e con uno stream factor molto elevato. Al momento attuale è possibile comunque anticipare che i fornitori hanno proposto un package costituito da condensatore a contatto diretto per abbattere il vapore proveniente dall'evaporatore ed un sistema di 3 eiettori a vapore in serie con tre fasi di condensazione per l'estrazione degli incondensabili. Tale sistema è infatti quello che garantisce la massima robustezza impiantistica.
3. Per quanto riguarda il settore F costituito dal sistema di guardia tramite dosaggio di NaClO al momento attuale non sono stati definiti ancora nel dettaglio sia le modalità di utilizzo sia la reale collocazione futura. Per questo motivo negli Allegati (in particolare P&I e planimetrie) non si ritrova ulteriore informazione specifica relativa a questo argomento. Il Gestore comunque conferma quanto dichiarato a pag 169/256 del PIC e cioè la realizzazione, nell'ambito del sistema di trattamento degli effluenti liquidi, di un sistema di guardia tramite dosaggio d'ipoclorito di sodio per ridurre la concentrazione di ammoniaca in caso di malfunzionamento del sistema di vuoto.
4. Sono state fornite due planimetrie:
 - a. R.262581-2 – Planimetria Imp. tratt. effluenti SO ha lo scopo di evidenziare nel dettaglio la collocazione dei vari settori del nuovo impianto di trattamento degli effluenti liquidi all'interno dell'area Sodiera;
 - b. R.262581-1 – Planimetria generale settore Alcali con nuovo Imp. tratt. effluenti SO ha vari scopi.
 - i. Evidenziare la collocazione del nuovo impianto trattamento all'interno dell'area Alcali.
 - ii. Indicare il posizionamento del punto di scarico parziale SP4 relativamente al nuovo impianto di trattamento e quindi la lunghezza della porzione di Fosso Bianco che garantisce con il suo volume il tempo di residenza necessario a complessare i metalli pesanti in forma non solubile (vedi risposta alla Prescrizione n°10a del PIC, pag 247/256 inviata in data 17/11/2015).
 - iii. Evidenziare la posizione del settore depurazione salamoia e del trattamento del relativo scarico (settore evidenziato in giallo in Allegato). Nel caso della Sodiera di Rosignano, i solidi derivanti dalla depurazione salamoia (carbonati, bicarbonati e idrossidi), vengono utilmente impiegati nella produzione di CO₂ per l'impianto di produzione di bicarbonato di sodio per cristallizzazione, chiamato "EOLO" (vedi Figura 1). Infatti, tramite una prima reazione di carbonatazione con gas contenente biossido di carbonio a

bassa concentrazione gli idrossidi vengono prima trasformati in carbonati e successivamente, in un reattore definito DVS, attraverso l'impiego dell'acido cloridrico tutti i carbonati e bicarbonati presenti sono trasformati in CO₂ concentrata che, tramite un compressore, è inviata al suo utilizzo nell'impianto. In ogni caso, come è possibile evincere anche dalla planimetria, il liquido trattato con attacco acido nel settore DVS, così come gli spurghi dei decantatori e delle apparecchiature del settore depurazione salamoia, sono inviati, insieme ai liquidi di processo in uscita dal settore DS, al settore di complessazione dei metalli pesanti con acqua di mare, già previsto nel progetto di trattamento effluenti, come da schema riportato di seguito (Figura 1).

Pertanto il Gestore ritiene che la BAT n.11 “*LARGE VOLUME SOLID INORGANIC CHEMICALS FAMILY, PROCESS BREF FOR SODA ASH*” (la quale riporta “*Where no use exists for the waste solids originating from the purification of salt brine (carbonates, sulphates, Ca, Mg and heavy metal ions), dispose of them either in the brine cavities or, if this is not possible, in a similar manner as with the liquid effluent from the distillation unit – see Sections 2.3.4.2, 2.3.10.4.3, 2.4.7 and 2.4.7.5*”) nel caso di Rosignano è rispettata e comunque considera di ottemperare alla relativa prescrizione tramite l'implementazione del progetto di trattamento effluenti Sodiera.

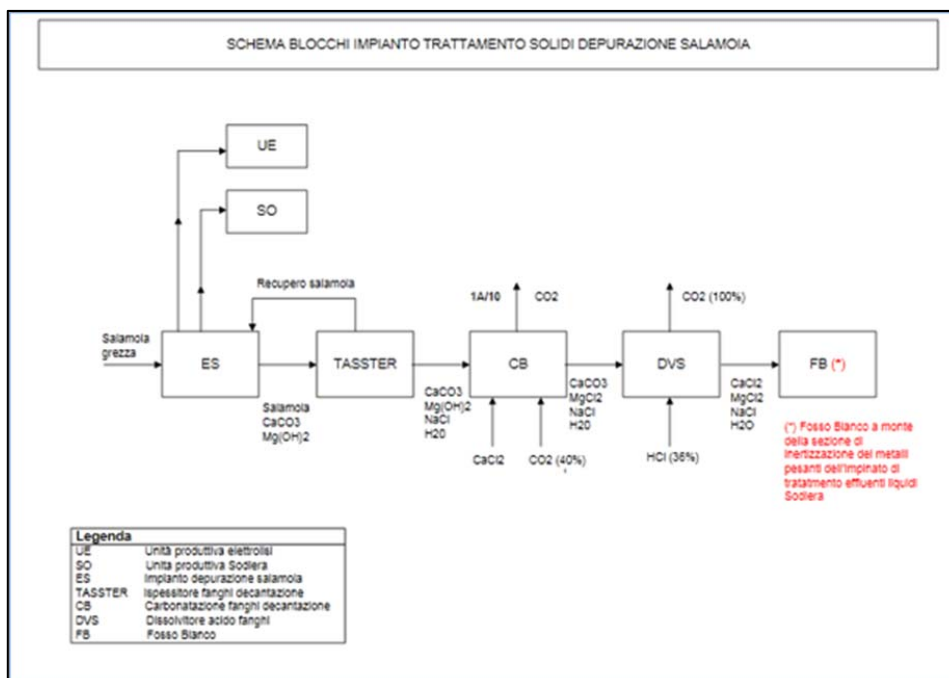


Figura 1

ii. Sistema di controllo automatico della portata di acqua di mare al condensatore a contatto diretto.

Come già accennato al punto precedente il Gestore ha demandato a ditte specializzate e dotate dell'opportuno know-how la progettazione e la fornitura del package per la generazione del vuoto con l'obiettivo di avere una installazione la più possibile robusta e affidabile.

In base alle conclusioni definitive ottenute l'impianto sarà costituito da un condensatore a contatto diretto e da un sistema di 3 eiettori a vapore in serie con tre fasi di condensazione per l'estrazione degli incondensabili.

Il Gestore comunque ha concordato con i fornitori la logica di regolazione automatica per l'adduzione dell'acqua di mare al suddetto condensatore secondo la "notice" 16.026 scritta a tal proposito dai tecnici di riferimento del centro RDT (Research Development Technology) di Bruxelles. Si riporta in Allegato 12 per esteso la "notice" in inglese in cui è possibile evincere la tipologia di regolazione.

In conclusione lo schema di controllo è proposto per massimizzare il recupero di energia dal liquido di distillazione massimizzando di fatto il livello di vuoto e quindi le prestazioni in termini di ammoniacca.

Le relazioni empiriche tra:

- pressione dell'evaporatore in funzione della produzione di sale
- portata dell'acqua di mare al condensatore a contatto diretto in funzione della pressione dell'evaporatore

sono dipendenti dal design e costruzione della installazione finale.

Saranno quindi determinate sperimentalmente allo start-up dell'impianto di trattamento degli effluenti liquidi.

L'acqua di mare così alimentata al condensatore a contatto diretto sarà successivamente immessa come acqua di processo nel Fosso Bianco in corrispondenza del punto in cui inizia il tratto denominato reattore di complessazione dei metalli pesanti (vedi settore G del progetto esecutivo descritto nella prescrizione 10bi del PIC).

La suddetta acqua di mare sarà comunque continuamente misurata e acquisita su DCS (vedi tag misura ITCDFC01 del P&I R.262581-6 Settore C2-3 e D).

Come già descritto approfonditamente nella risposta alla prescrizione 23 del PIC inviata in data 18 novembre 2015 tale portata rientra nella misura definita con la sigla **F_C** che rappresenta appunto l'acqua di mare in uscita dalle Colonne che è inviata al condensatore a contatto diretto dell'impianto di trattamento effluenti liquidi sodiera di cui al paragrafo 5.7.4 del PIC per garantire il vuoto nell'installazione e il flusso per l'insolubilizzazione dei metalli pesanti nel reattore a pistone costituito dal canale di scarico prima del punto SP4. Tale portata, essendo di processo, sarà quindi detratta dalla totalità dell'acqua di mare in uscita dalle colonne di bicarbonatazione per il corretto algoritmo di ricalcolo degli inquinanti allo scarico parziale SP4.

Risulta opportuno comunque fare una integrazione a quanto dichiarato nella risposta alla prescrizione 23 del PIC inviata in data 18 Novembre 2015, visto che in quel periodo non era stata ancora sviluppata l'ingegneria di base.

In effetti, come è possibile evidenziare dal P&I in Allegato 9, esistono due misure di portata di acqua di mare:

- ITCDFC01 = portata di acqua di mare inviata al condensatore a contatto diretto
- ITEMFI01 = portata di acqua di mare ad alta pressione (tramite PC EM HP) che sarà utilizzata per motivi di processo per garantire lavaggi periodici di fluidificazione nelle tubazioni e apparecchi dei settori A ed E. Infatti per garantire un'alta affidabilità impiantistica la maggior parte delle valvole saranno a comando automatico; visto che il liquido di distillazione presenta nel tempo una tendenza ad intasare le tubazioni ed apparecchi in particolar modo in alcuni punti critici, per garantire in ogni momento l'affidabilità di cui sopra è necessario garantire la corretta funzionalità fluidodinamica all'interno delle linee di processo attraverso opportuni lavaggi con acqua ad alta pressione

Nella risposta fornita in data 18 Novembre 2015 per la prescrizione 23 (ricalcolo delle concentrazioni degli inquinanti attraverso le misure di portata) con la portata **F_C** si intendeva appunto la somma delle due portate sopra descritte (ITCDFC01 + ITEMFI01) in quanto allora si pensava di poter misurare l'intera portata attraverso un unico strumento ed invece durante l'ingegneria di base, come è possibile evidenziare in Allegato 9, per motivi tecnici abbiamo dovuto inserire due strumenti distinti.

Questa configurazione comunque in termini di quantità (m³) di acqua di mare non cambia nulla rispetto a quanto dichiarato nella documentazione inviata in data 18 Novembre 2015.

Il Gestore ha inoltre effettuato altre prove per dare ulteriore evidenza dell'efficienza di abbattimento dei metalli attraverso l'utilizzo dell'acqua di mare.

In questa ottica sono state condotte le seguenti prove in laboratorio:

1. Prelevamento del liquido DS, cui è stato additivato del piombo in ragione di 1 mg/L al fine di ottenere concentrazioni più facilmente misurabili in ragione della diminuzione di concentrazione a seguito di mescolamento con acqua di mare;
2. Prelevamento di acqua di mare;
3. Miscelazione del liquido DS con l'acqua di mare in ragione di vari rapporti;
4. Analisi del piombo sul tal quale e sul filtrato, nonché rilevamento dei dati di pH e temperatura sui campioni e sulle miscele.

I risultati sono riassunti nella tabella seguente.

data	effluente	rapporto di miscelazione	pH t.q.	pH t.q.	pH a 25°C	Pb TQ [mg/l]	Pb FLT [mg/l]
12-feb-16	DS + 1 ppm Pb	-	9,69	-	10,51	2,650	1,704
12-feb-16	DS + 1 ppm Pb	1	9,69	9,31	9,03	0,715	0,241
	Acqua mare	2	7,85				
12-feb-16	DS + 1 ppm Pb	1	9,69	9,38	9,16	0,517	< 0,003
	Acqua mare	3	7,85				
16-feb-16	DS + 1 ppm Pb	-	9,37	-	-	1,505	1,174
16-feb-16	DS + 1 ppm Pb	1	9,37	9,58	9,59	0,461	0,021
	Acqua mare	2	8,25				
16-feb-16	DS + 1 ppm Pb	1	9,37	9,58	9,56	0,381	< 0,003
	Acqua mare	3	8,25				
1-mar-16	DS + 1 ppm Pb	-	9,35	-	-	1,708	1,457
1-mar-16	DS + 1 ppm Pb	1	9,35	9,55	9,67	0,582	0,007
	Acqua mare	2	8,30				
1-mar-16	DS + 1 ppm Pb	1	9,35	9,64	9,65	0,510	0,014
	Acqua mare	3	8,30				

I risultati indicano chiaramente una diminuzione di solubilità del piombo con la diminuzione di pH,

Il fenomeno è spiegabile con la presenza dei bicarbonati nell'acqua di mare, i quali hanno un effetto tamponante con l'alcalinità presente nel liquido DS trasformandosi in carbonati, i quali a sua volta precipitano con il calcio e il piombo solubile presenti.