



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale



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

E.prot DVA - 2012 - 0003063 del 09/02/2012

ISPRA



PROTOCOLLO GENERALE
Nr.0004897 Data 02/02/2012
Tit. X Partenza

TRASMISSIONE VIA FAX

Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare
DGVA - Div. IV - AIA
Via C. Colombo, 44 - 00147 ROMA
Fax n. 06 - 57225068

Procura della Repubblica presso il Tribunale di LIVORNO
Via Falcone e Borsellino, 1 - 57123 LIVORNO
Fax: 0586-889026

Copia

ARPA Toscana
Via Nicola Porpora, 22 - 50144 FIRENZE
Fax n. 055-3206324
Dipartimento di Livorno
Via Marradi, 114 - 57126 LIVORNO
Fax n. 0586-335615



RIFERIMENTO: Decreto DVA-DEC-2010-0000496 del 6 agosto 2010 di autorizzazione dell'impianto chimico della Società SOLVAY CHIMICA Italia S.p.A. di Rosignano Marittimo (LI) pubblicato in GU n. 217 del 16/09/2011.

OGGETTO: Controllo ordinario 20-22 giugno 2011 - Esito campionamento e analisi del camino 5P Unità Produttiva Elettrolisi.

In relazione al decreto di cui al riferimento e a seguito dell'esito dei campionamenti e analisi eseguiti dal laboratorio ARPAT nell'ambito dell'attività di controllo ordinario eseguita nei giorni 20-22 giugno 2011, si rappresenta quanto segue.

Il rapporto di prova, allegato alla presente, relativo all'analisi delle emissioni in atmosfera del camino 5/P dell'unità produttiva Elettrolisi, indica un superamento dei limiti prescritti nel decreto autorizzativo del parametro cloro. Tale superamento rappresenta una non conformità alle prescrizioni dell'AIA di cui al parere istruttorio di pag. 109, valore limite per l'emissione di cloro al camino 5/P.

Si rileva altresì che altri superamenti, già verificatisi in attività di controllo precedenti all'emanazione del decreto AIA, sono stati oggetto di comunicazioni di inottemperanza alle Autorità preposte. Il ripresentarsi di tali eventi anche nel corso delle attività di controllo ordinario dell'AIA eseguite nell'anno 2011 ha comportato da parte degli enti di controllo la necessità di ulteriori approfondimenti circa tale problematica, come riportato nella relazione ARPAT allegata.

In sintesi il dato analitico riscontrato risulta di difficile interpretazione in quanto il cloro nell'emissione interessata potrebbe trovarsi in contemporanea presenza con altre sostanze e quindi il valore potrebbe in realtà riferirsi non ad un unico parametro ma alla somma di più parametri.

Premesso quanto sopra, al fine di meglio comprendere la problematica nel suo complesso, gli enti di controllo intendono proseguire l'attività di accertamento che potrebbe comportare, anche in relazione ai metodi analitici disponibili, l'effettuazione di un'ulteriore campagna di misura dell'emissione del camino 5/P, le cui tempistiche e modalità operative saranno preventivamente comunicate.

In considerazione del regime sanzionatorio di cui al D.Lgs. 152/06, art. 29-*quattordices*, comma 2, la presente informativa è inviata anche alla Procura della Repubblica competente per territorio.

SERVIZIO INTERDIPARTIMENTALE
PER L'INDIRIZZO, IL COORDINAMENTO E IL
CONTROLLO DELLE ATTIVITA' ISPETTIVE

Il Responsabile

Ing. *Alfredo Pini*

All. (Rapporto di prova ARPAT; Relazione ARPAT)

ARPAT

Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana

Dipartimento Provinciale di Livorno

57126 Livorno Via Marradi, 114

tel. 058626341 fax 0586263477

Unità Operativa

U.O. ATTIVITÀ DI LABORATORIO

Rapporto di Prova N. 2011-3515

del 17/08/2011

Richiedente: ARPAT - DIP. LIVORNO

P.IVA: 04686190481

Indirizzo: VIA MARRADI, 114 - 57126 - LIVORNO

NUM.REGISTRO: 2528

Anno: 2011

Data registrazione: 28/06/2011

Pratica N°: 20891

Campione di: SOLUZIONI ADSORBENTI BASICHE

Prelevato da: DP ARPA

Verb. Prelievo N°: 249

del: 24/06/2011

Data di prelievo: 24/06/2011

Data di consegna: 24/06/2011

Luogo di prelievo: SOLVAY CHIMICA ITALIA SPA ELETTROLISI 5P - VIA PIAVE N° 6 - ROSIGNANO MARITTIMO - LIVORNO

Modalità di conservazione

Al prelievo: TEMPERATURA AMBIENTE

Al trasporto: TEMPERATURA AMBIENTE

In Dipartimento: TEMPERATURA AMBIENTE

Loc. Esecuz. Prova: Dipartimento Provinciale di Livorno

Prova iniziata il: 25/07/2011		Conclusa il: 17/08/2011			
Parametro	Metodo	UC	Qual.	Risultato	Unità di Misura
CLORO	EPA 26 1994	01	=	8,2	mg/Nm ³
CLORO	EPA 26 1994	02	=	9,9	mg/Nm ³
CLORO	EPA 26 1994	03	=	10,0	mg/Nm ³
CLORO	EPA 26 1994	04	=	14,7	mg/Nm ³
CLORO	EPA 26 1994	05	MED	= 11,4	mg/Nm ³
CLORO	EPA 26 1994	06	ST	= 2,8	mg/Nm ³

Esecutori delle Prove

Dott.ssa BARBARA CECCARINI

Responsabile supervisione tecnica

Dott. ROBERTO FASCIOLI

ARPAT

Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana

Dipartimento Provinciale di Livorno

57128 Livorno Via. Maradi, 114

tel. 058626341 fax 0586263477

Unità Operativa

U.O. ATTIVITA DI LABORATORIO

Rapporto di Prova N. 2011-3515

del 17/08/2011

Il presente Rapporto di Prova si riferisce esclusivamente al campione sottoposto a prova e non può essere riprodotto parzialmente senza l'autorizzazione del Dipartimento ARPAT

Responsabile U.O.
Dott.ssa LUCIA ROCCHI





ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Dipartimento provinciale
Livorno

via Marradi, 114
57126 Livorno
tel. 0586 263411 - fax 0586 263477
P.IVA 04688190481
www.arpat.toscana.it

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

n. prot. _____ cl. _____ del _____

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

**SCHEDA RELAZIONE CONTROLLO EMISSIONI GASSOSE SOLVAY
PRELIEVO GIUGNO 2011**

RELAZIONE TECNICA N°	GLOI 18/2011
ATTIVITÀ	Controllo Ufficiale mediante prelievo di <i>HCl Cl2</i>
SITO ATTIVITÀ	Solvay
Del	24 Giugno 2011
OGGETTO	VERIFICA RISPETTO AUTORIZZAZIONE DELLE EMISSIONI GASSOSE SECONDO PIANO A.I.A. DVA-DEC- 2010-000496 del 06/08/2010
EMISSIONI SOGGETTE A VERIFICA	Emissioni 5P "Elettrolisi"
Tecnici che hanno eseguito le operazioni in esterno membri del GLOI:	TPA Barbara Ceccarini Dr. Massimo Lazzari Dr.ssa Valeria Filippi TPA Massimo Carmignani
Dipartimenti presso cui sono state eseguite le analisi di laboratorio	Dipartimento di Livorno
Elaborazione dati e redazione documento eseguita dai tecnici:	TPA Flavio Spinelli <i>Flavio Spinelli</i> Dr. Massimo Lazzari <i>Massimo Lazzari</i> TPA Massimo Carmignani <i>Massimo Carmignani</i>
Destinatario	Dr. Sandro Garro – Dr. Guido Spinelli
Versione del documento	Rev. 0.1 del 10 agosto 2011

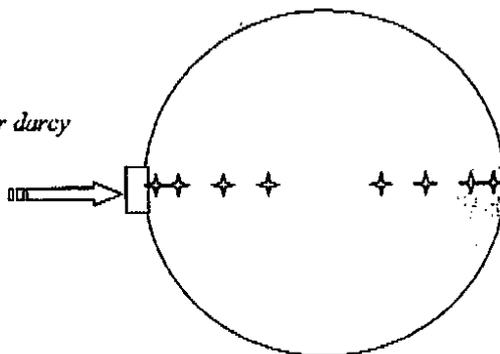
- Vetreria da laboratorio
- Reagenti puri per analisi
- Cromatografo ionico Dionex 300
- PC portatile e software per acquisizioni dati sviluppato presso ARPAT Dip. Livorno

Attività svolta

- n° 1 caratterizzazione fluidodinamica dell'effluente, mediante la misura della pressione differenziale su 8 punti del piano di campionamento utilizzando la regola tangenziale così come raffigurato nello schema.

✦ = punto di misura del delta p

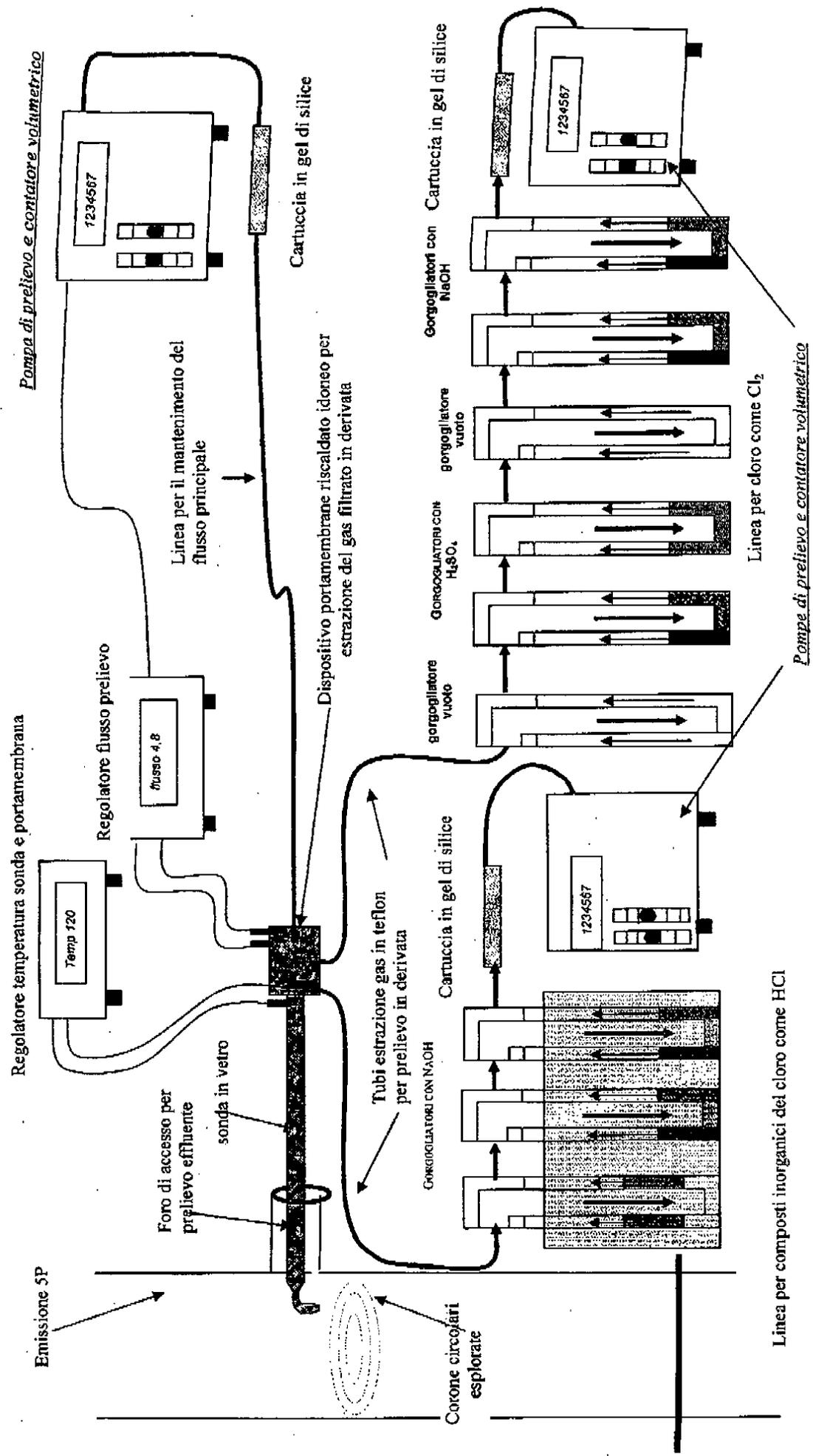
Foro accesso per darcy



Gli esiti delle prove finalizzate alla caratterizzazione dell'effluente monitorato hanno fornito valori paragonabili a quelli ottenuti in occasione delle precedenti campagne di analisi svoltesi nel novembre 2005 e ottobre 2006 e maggio 2007.

n. 4 determinazioni di Cloro e Acido cloridrico, mediante prelievo isocinetico e flusso in derivato, previa filtrazione esterna al camino su membrane in teflon; la sonda e il dispositivo di supporto per la membrana sono in vetro termostati a 120 °C (Metodo EPA 26/A). In figura si riporta lo schema delle linee di estrazione del gas dalla ciminiera.

Disegno schematico della linea di prelievo alla ciminiera "Emissione 5P impianto elettrolisi"





ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Dipartimento provinciale ARPAT di Livorno

via Marradi, 114 - 57128 Livorno

tel. 055.32061 - fax 055.6305815

www.arp.at.toscana.it - urp@arp.at.toscana.it

p.iva 04688190481

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

Descrizione delle linee di prelievo

Al fine di impedire ai composti solidi contenenti cloruri, il raggiungimento delle soluzioni adsorbenti, sono state utilizzate delle membrane filtranti in fibra di quarzo, mantenute alla temperatura di circa 120 °C.

Per garantire l'isocinetismo è stato realizzato un doppio campionamento in derivata; le derivazioni sono realizzate all'interno del box riscaldato a 120 °C al fine di garantire il campionamento delle gocce di condensa, eventualmente presente nella porzione fredda dei tubi di teflon, in modo differenziato e proporzionale per ciascuna delle due linee di prelievo e soprattutto distinte dalla condensa della linea principale.

Per quanto riguarda la linea del cloro si riassume la serie dei gorgogliatori utilizzati

- | | |
|---|---|
| 1) gorgogliatore vuoto | |
| 2) gorgogliatore con H ₂ SO ₄ 0,1 N | Denominato H ₂ SO ₄ A |
| 3) gorgogliatore con H ₂ SO ₄ 0,1 N | Denominato H ₂ SO ₄ B |
| 4) gorgogliatore vuoto | |
| 5) gorgogliatore con NaOH 0,1 N | Denominato NaOH(n°) A |
| 6) gorgogliatore con NaOH 0,1 N | Denominato NaOH(n°) B |

Le attività analitiche sono state eseguite solamente nei gorgogliatori denominati "NaOH(n°) A" e "NaOH(n°) B", previa un'aggiunta di 100 µl di una soluzione 0,1 N di Tiosolfato di sodio corrispondenti a circa 2,4 mg, per convertire l'ipoclorito, derivante dalla dismutazione del cloro gassoso, in cloruro. Per (n°) si intende il numero della prova eseguita delle quattro realizzate.

Per una descrizione esaustiva di tutte le attività svolta in campo si può consultare l'allegato Verbale di Prelievo n°2007-395 del 11/09/2009; le schede tecniche, contenenti i parametri intermedi calcolati sul posto e le schede di analisi relative alle prove eseguite nei laboratori ARPAT sono anch'esse allegate a questa relazione.

Descrizione del processo che genera l'emissione di inquinanti

L'impianto per l'abbattimento del cloro oggetto della presente campagna di monitoraggio consiste in un dispositivo che mediante due scrubber in serie abbatte il cloro derivante da alcuni settori della elettrolisi.

La soluzione di abbattimento con cui sono alimentati i due scrubber è costituita da soda caustica al 10% circa in acqua.

L'impianto oggetto del monitoraggio è considerato di sicurezza, in quanto allo stesso è deputato il compito di neutralizzare ed abbattere gli sfiumi di cloro che potrebbero originarsi in particolari condizioni impiantistiche.

L'impianto è costituito da tre motoventilatori, montati in parallelo che garantiscono un flusso di circa 10000 Nm³/h. Il cloro ed alcune tracce di idrogeno proveniente dalla sala celle, vengono diluite con aria e convogliate ad un primo scrubber, lavati controcorrente con la soluzione di iposoda ed NaOH. Dopo il primo lavaggio il gas viene lavato in un secondo scrubber con una soluzione simile alla precedente ma arricchita in NaOH.

All'uscita del secondo scrubber è inserito un separatore centrifugo liquido/gas per le separare le goccioline di soluzione di abbattimento trascinate dall'effluente.

Dal separatore il gas convogliato prosegue verso i tre estrattori ed infine è immesso in atmosfera.



Il Sistema di gestione ARPAT
è certificato secondo la norma
UNI EN ISO 9001 : 2008
Registrazione n. 3188 - A

Regione Toscana



Per esprimere il proprio giudizio sui servizi ARPAT è possibile compilare il questionario on line all'indirizzo www.arp.at.toscana.it/soddisfazione.

Si ipotizza che da tale processo si liberino in atmosfera una minima quantità di cloro non reagito e un aerosol contenente cloruro e ipoclorito, derivanti dalla dismutazione del cloro gassoso in ingresso all'impianto di trattamento.

La linea riscaldata filtrata blocca presumibilmente l'aerosol determinando la riformazione di cloro da ipoclorito, altamente instabile, e cloruro.

L'aeriforme a valle del filtro viene slittato nelle due linee sopra descritte. Nel caso della linea EPA, eventuali cloruri trascinati vengono fissati sulla soluzione acida; il cloro viene assorbito su quella alcalina e l'ipoclorito successivamente ridotto a cloruro; non si esclude che una certa quantità di ipoclorito possa passare come aerosol ed essere dosata unitamente al cloro, causando una sovrastima rispetto al valore atteso di cloro totale. Nel caso dell'altra linea, il cloruro dosato è costituito da quello derivante dalla dismutazione del cloro, da sottrarre, da quello derivante da una eventuale riduzione dell'ipoclorito assorbito e da quello trascinato. Il valore ottenuto è presumibilmente sovrastimato, e comunque non associabile all'acido cloridrico, ma a composti inorganici del cloro a grado di ossidazione -I.

Riepilogo Risultati

**Prelievo di Cloro; Flusso di massa determinato 0,110 kg/h
limite assegnato per tipologia d'impianto**

Nome Ciminiera e Reg. ARPALAB	n° RdP	esiti singola prova* mg/Nm ³		media mg/Nm ³	Incertezza mg/Nm ³	valore limite mg/Nm ³
5P 2011-2528	2009-3515	Cl ₂ 1(A,B)	8,2	11,4	+/- 2,4	6,0
		Cl ₂ 2(A,B)	9,9			
		Cl ₂ 3(A,B)	10,0			
		Cl ₂ 4(A,B)	14,7			

Durante i prelievi eseguiti il giorno 24 giugno 2011, sono stati superati i valori limite previsti nella normativa vigente, per i seguenti parametri oggetto del monitoraggio:

Cloro valore in mg/Nm³ 11,4 Limite in mg/Nm³ 6

Prelievo di Acido Cloridrico Flusso di massa determinato 0,117 kg/h

Nome Ciminiera e Reg. ARPALAB	n° RdP	esiti singola prova* mg/Nm ³		½ Cl ₂ mg/Nm ³	Valore corretto. mg/Nm ³	mg/Nm ³	valore limite mg/Nm ³
5P 2011-2529	2011-3516	HCl 1(A,B,C)	9,1	4,1	5,0	6,17	30
		HCl 2(A,B,C)	11,2	4,95	6,25		
		HCl 3(A,B,C)	11,0	5,0	6,0		
		HCl 4 (A,B,C)	14,9	7,35	7,45		

Per il parametro HCl, è possibile esprimere un giudizio di rispetto del limite di legge corrispondente a 30 mg/Nm³.

Conclusioni

Considerazioni su prelievo del inquinante cloro.

Sulla base degli esiti delle prove condotte come descritto nella relazione, si evince che è stato superato il valore soglia del parametro cloro per la emissione 5P.

Gli esiti del controllo eseguito a giugno 2011 confermano quanto già evidenziato in occasione dei controlli eseguiti da ARPAT a settembre 2009, maggio 2007 ed ottobre 2006, e con gli esiti delle prove dell'autocontrollo eseguito dalla Soc. Consulente Ambiente s.c. nel marzo del 2007 per conto della Soc. Solvay.

Sulla base della conoscenza diretta del particolare processo che genera la messa in aria 5P e gli esiti delle prove delle campagne precedenti possono essere effettuate le seguenti considerazioni.

- a) I composti inorganici del cloro espressi come HCl non devono essere interpretati nell'ambito del controllo eseguito da ARPAT a giugno 2011 come HCl bensì come cloruri nella soluzione di NaOH utilizzata per il prelievo degli acidi e determinabili mediante la cromatografia ionica. La particolare natura dell'effluente ricco in ipoclorito di sodio genera la formazione di cloruri che solo formalmente sono espressi in HCl; in realtà durante i 4 campionamenti effettuati da ARPAT non è stato emesso acido cloridrico dalle emissioni 5P ma cloruri e ipoclorito.
- b) Sotto il profilo chimico il cloro gassoso, è in equilibrio con ipoclorito e cloruri. Dal punto di vista analitico il metodo EPA 26, utilizzato da ARPAT per ragioni di sicurezza, ma anche UNICHIM 607, dosano indifferentemente cloro e ipoclorito + cloruri.
- c) Da valutare, dal punto di vista interpretativo, il fatto che l'emissione potrebbe non contenere cloro gassoso, ma solo l'aerosol con ipoclorito e cloruri.

Si rimane a disposizione per qualsiasi ulteriore chiarimento in merito alla campagna di monitoraggio.