

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)

e p.c.

**Procura della Repubblica presso il  
Tribunale di Livorno**

**I.S.P.R.A.**

Servizio interdipartimentale per l'indirizzo,  
il coordinamento e il controllo delle  
attività ispettive

**A.R.P.A. Toscana**

- ✓ Area Vasta Centro – Settore Rischio  
Industriale - Firenze
- ✓ Dipartimento di Livorno

**Inovyn produzione Italia S.p.A.**

FPo - Rosignano, 16 marzo 2016

**Oggetto: Adempimenti relativi a diffida**

**Riferim.: Comunicazione prot. m\_ante.DVA.REGISTRO  
UFFICIALE.U.0004011.17-02-2016. Diffida per inosservanza  
delle prescrizioni autorizzative, di cui alla nota ISPRA prot.  
8364 del 9/02/2016**

Con la comunicazione in riferimento Codesta Direzione, nel trasmettere la nota di ISPRA del 9 febbraio 2016, prot. N. 8364, sull'esito della visita ispettiva effettuata nei giorni 1÷3 dicembre 2015, diffida le scriventi società "a trasmettere quanto richiesto nella suddetta nota con i tempi e le modalità ivi indicate".

In particolare nella suddetta nota ISPRA dichiara di accertare “*d’intesa con ARPA Toscana, la violazione delle seguenti prescrizioni dell’atto autorizzativo in riferimento:*”

1. *mancato rispetto del valore limite prescritto per il parametro cloro al camino 5P (valore segnalato da ISPRA = 7,4 mg/Nm<sup>3</sup>, n.d.r.) di cui al par. 8.1.1, pag. 228 del parere istruttorio;*
2. *mancato rispetto del valore limite prescritto per il parametro boro (valore segnalato da ISPRA = 4,1 mg/L, n.d.r.) allo scarico finale di cui al par. 8.2, pag. 249 del parere istruttorio”.*

Immediatamente dopo ISPRA “*propone a Codesta Autorità di diffidare il Gestore affinché entro 30 giorni dalla ricezione della diffida:*”

- a) *trasmetta gli esiti degli autocontrolli eseguiti sul camino 5P e sullo scarico finale nel 2° semestre 2015 e nel primo semestre 2016 non appena disponibili;*
- b) *trasmetta con congruo anticipo anche ad ARPA Toscana il cronoprogramma delle prossime campagne di campionamento ai camini, in modo da consentirne la partecipazione.”*

Preliminarmente alle specifiche comunicazioni oggetto della diffida, riteniamo necessario precisare quanto segue relativamente ai due superamenti segnalati da ISPRA.

## BORO

Nello stabilimento di Rosignano l'utilizzo dell'acqua di mare è assolutamente preponderante rispetto a tutte le altre tipologie di acqua: si legge, infatti, a pag. 246 del Parere Istruttorio Conclusivo (PIC) “... *lo scarico finale è pertanto costituito essenzialmente (oltre il 95%) da acqua di mare utilizzata, come riportato al paragrafo 5.4.4, all'interno dell'unità produttiva Sodiera*”. Tale utilizzo comporta la presenza di boro nell'effluente finale nelle concentrazioni tipiche dell'acqua di mare, che oscillano da 4,5÷5,0 mg/L, mentre il limite di detto parametro previsto nella Tabella 3 dell'Allegato V della Parte Terza del D.Lgs. 152/2006 s.m.i. per lo scarico in mare è 2 mg/L. Nel caso di specie si ricorda che il valore del Boro riscontrato da ISPRA nel corso delle analisi effettuate sui campioni prelevati durante l'ispezione è di 4,1 mg/l, quindi del tutto coerente con quello proprio di tale sostanza già naturalmente presente nell'acqua di mare.

Relativamente a questa situazione si segnala che la scrivente Solvay Chimica Italia S.p.A. nel tempo ha più volte fatto rilevare questa particolare condizione dello scarico finale nel corpo recettore (mare territoriale), da ultimo evidenziandolo anche nel corso della procedura di riesame, che si è conclusa con l'atto autorizzativo in oggetto: in data 10 novembre 2015, in esecuzione di quanto previsto nel citato PIC, paragrafo 8.2 (pag. 246), la suddetta società ha presentato alla Direzione Difesa del Territorio di Codesto Ministero apposita richiesta di avvio di accordo di programma ai sensi dell'art. 101 del citato decreto 152/2006, facendo altresì presente che per le quantità scaricate non esistono tecnologie sostenibili per il trattamento del Boro. Si rammenta che l'unico caso che risulta esistente tratta un flusso di oltre due ordini di grandezza inferiore a quello dello stabilimento di Rosignano.

Sulla base di quanto sopra sinteticamente riportato, la scrivente Solvay Chimica Italia S.p.A. conferma nuovamente che la concentrazione del

parametro boro rilevata nello scarico finale sia dovuta alla presenza dell'acqua di mare che ne rappresenta di gran lunga la maggior quantità in esso presente. La conferma di ciò è data dal risultato dell'analisi eseguita sul campione menzionato da ISPRA (*“valore rilevato pari a 4,1 mg/L”*) del tutto in linea con il dato del boro presente nell'acqua di mare presente in letteratura (4,5÷5,0 mg/L).

Pertanto la scrivente Solvay Chimica Italia S.p.A. ritiene che per la sua natura l'istituto della diffida così come regolamentato dall'art. 29 decies, comma 9, del citato D.Lgs. 152/2006 e s.m.i. non sia applicabile a questo caso specifico.

#### **Emissione Cloro dal Camino 5P**

Nel corso degli anni ci sono state diverse segnalazioni in merito alla presenza del Cloro nell'emissione del camino 5P. A tal proposito è stato più volte segnalato dalla società Solvay Chimica Italia S.p.A., al tempo proprietaria dell'unità di produzione cloro-soda, che il risultato dell'analisi del campione prelevato era certamente alterato, nella sua misura, dalla presenza di interferenti di vario tipo. Tale posizione è stata anche avvalorata da alcune note di ISPRA (cfr prot. n.38273 del 11/10/2012). Si ricorda che, come indicato su ogni verbale di campionamento ARPAT, il metodo utilizzato dai tecnici ARPAT per la rilevazione del parametro cloro sul camino 5P non è quello indicato nel PMC (UNICHIM 607), bensì è l'EPA 26 che risente in maniera più importante della presenza di eventuali interferenti.

Sulla base di quanto a tal riguardo evidenziato anche nel corso dell'istruttoria di riesame, l'AIA rilasciata in data 17 agosto 2015 prevede *“si prescrive al gestore, entro 9 mesi dal rilascio dell'AIA, la predisposizione di uno studio inerente la caratterizzazione e la speciazione delle sostanze effluenti dal camino 5/P, nonché la predisposizione di uno studio mirato a*

*conoscere tutte le metodiche disponibili a livello nazionale ed internazionale dei suddetti effluenti gassosi”.*

Lo studio è stato iniziato avvalendosi anche di laboratori esterni certificati e si cominciano già ad avere i primi risultati che sono stati condivisi con ARPA Toscana nel corso dell’incontro tecnico svoltosi a Livorno il 29 febbraio scorso. Durante tale riunione c’è stata anche la condivisione dell’approccio di metodo, come confermato da ARPAT nel loro resoconto di riunione del 10 Marzo 2016.

A tal riguardo si segnala che da tali incontri è emersa la necessità di avere una banca dati più solida per portare avanti le teorie presentate che, almeno in linea di principio, sono state condivise dai tecnici presenti: ciò richiede la necessità di aver una proroga di due mesi per la relativa prescrizione inerente il camino 5P avente scadenza 18 maggio 2016 (par. 8.1.1 del PIC pag 228).

Per quanto attiene lo specifico episodio si segnala che il cloro non poteva essere presente nella misura segnalata da ISPRA sulla base dell’analisi di ARPAT nella sua citata nota (7,4 mg/Nm<sup>3</sup>). Le modalità di campionamento lo dimostrano:

- il campione è stato prelevato dagli operatori ARPA Toscana al punto di uscita dell’emissione mediante 3 prelievi consecutivi da 30 minuti ciascuno;
- il VLPE (a breve termine, 15 minuti) per il cloro, però, è di 0,5 mg/m<sup>3</sup> (cfr. in proposito il D.Lgs. 81/2008, Allegato XXXVIII), mentre la soglia olfattiva è addirittura più basso.

- per cui se nell'emissione ci fosse stata una presenza di cloro pari a  $7,4 \text{ mg/Nm}^3$  gli operatori stessi avrebbero dovuto segnalare evidenti (e gravi) problemi fisici, cosa che non è per niente avvenuta.

A ciò si aggiunga, come ulteriore conferma della non presenza di cloro, che durante il campionamento nessuno dei rilevatori cloro presenti sull'area (soglia di allarme di avviso  $0.5 \text{ ppm}$  e critico  $1 \text{ ppm}$ ) si è allarmato, nè ci sono state segnalazioni dall'esterno dello stabilimento malgrado un flusso continuo di gas compreso tra  $8.000$  e  $10.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ .

Da ultimo sovengono le analisi svolte in sede di autocontrollo con il metodo di riferimento previsto dal PMC (e cioè con il metodo UNICHIM 607): ebbene le analisi relative all'autocontrollo alla suddetta emissione nel secondo semestre 2015 hanno confermato il non superamento del limite in quanto il valore medio del parametro cloro, su tre determinazioni, è stato pari a  $0.17 \text{ mg/Nm}^3$ , con deviazione standard pari a  $0.07$ .

Pertanto la scrivente INOVYN Produzione Italia SpA, proprietaria dell'unità di produzione cloro-soda, ritiene che non vi sia stato alcun superamento del parametro cloro nell'emissione 5P e che il dato emerso dall'analisi del campione prelevato è dovuto, come per le volte precedenti, all'interferenza di altre sostanze che, a causa dell'improprio metodo di campionamento/analisi utilizzato, appaiono come cloro, pur essendo solo un suo composto. A tal riguardo si segnala che il limite di legge per i "composti del cloro" è di  $30 \text{ mg/Nm}^3$ , dunque ben oltre il dato rilevato di  $7,4 \text{ mg/Nm}^3$ .

Fatte queste necessarie precisazioni sia per ciò che concerne il boro nello scarico finale che il cloro nell'emissione 5P dell'unità cloro-soda, si trasmette in allegato quanto richiesto, e precisamente:

- a) gli esiti degli autocontrolli eseguiti sul camino 5P e sullo scarico finale nel 2° semestre 2015;



- b) il cronoprogramma delle prossime campagne di campionamento ai camini, in modo da consentirne la partecipazione sia di ISPRA che di ARPA Toscana .

Distinti saluti.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Davide Papaverò'.

IL GESTORE

(PAPAVERO ing. Davide)

Allegati: c.s.d.





Spett.le

**I.S.P.R.A.**

Via V. Brancati, 48 - 00144 ROMA

**A.R.P.A. Toscana**

Dipartimento Provinciale

Via Marradi, 114 - 57126 LIVORNO

FPo - Rosignano, 22 febbraio 2015

**Oggetto: Comunicazione periodo di effettuazione degli autocontrolli per le emissioni in aria**

**Riferim.: Autorizzazione Integrata Ambientale (DM 0000177 del 7 agosto 2015) – Società INOVYN Produzione Italia S.p.a. e Solvay Chimica Italia S.p.A., Stabilimento Rosignano Marittimo (LI) – Incontro ISPRA-ARPAT-Solvay del 12 febbraio 2016**

Con riferimento all'incontro suddetto, Vi informiamo che, fatta salva la permanenza delle condizioni idonee al campionamento, procederemo all'effettuazione dei campionamenti alle emissioni in atmosfera, come indicato nel PMC dell'autorizzazione suddetta,

- relativamente all'impianto produttivo "Elettrolisi", il camino 5/P per il giorno 25 marzo p.v. (1° controllo trimestrale 2016);
- relativamente all'impianto produttivo "Sodiera e Cloruro di calcio", i campionamenti trimestrali/semestrali sono stati già avviati precedentemente l'incontro suddetto e attualmente in corso.

Nel caso dovessero subentrare variate condizioni impiantistiche che dovessero indurre la modifica di tali periodi/date, ne sarà fornita tempestiva comunicazione.

Distinti saluti.

Il Referente Controlli AIA

(POSAR dr. Francesco)



**RAPPORTO DI PROVA N°15LA19706**  
**Supplemento al RAPPORTO DI PROVA N°15LA15073**

**Analisi emissioni in atmosfera**  
**Controllo Ufficiale**

Impianto: stabilimento di Rosignano Solvay (LI)  
Identificazione della posizione del campionamento: 5P - Abbattimento cloro

Data prelievo: 15/10/15  
Data accettazione: 15/10/15  
Data inizio analisi: 15/10/15  
Data fine analisi: 27/10/15  
Data rapporto di prova: 16/12/15  
Prelievo eseguito da: Tecnico Ecol Studio, Cosci

Piano di campionamento: foglio di incarico tecnico ambientale MD004-B N. 15-010415

Scopo delle misurazioni: effettuazione delle analisi come previsto dalla:

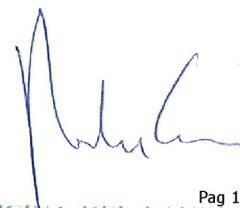
Autorizzazione Integrata Ambientale rilasciata dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del territorio e del Mare con Prot. DEC-MIN-0000177 del 07/08/2015

Caratteristiche dell'impianto e del processo e condizioni operative: impianto a regime

Eventuali particolarità rilevate nel corso delle misurazioni, notazioni circa la conduzione dell'impianto a monte del condotto, variazioni durante la conduzione delle misurazioni: nessuna

Operazioni non citate nel metodo di riferimento a cui si è dovuto far ricorso: nessuna

Numero linee di campionamento: 1 linea di campionamento



**RAPPORTO DI PROVA N°15LA19706**  
**Supplemento al RAPPORTO DI PROVA N°15LA15073**

**Determinazione della portata e della velocità secondo la UNI EN ISO 16911-1:2013**

Ora inizio: 10:15      Ora fine: 10:20  
 Diametro al punto di prelievo (m): 0,5  
 Area della sezione di misura (mq): 0,196  
 Composizione del gas secco (% vol): O<sub>2</sub>: 20,9      CO<sub>2</sub>: 0,02      N<sub>2</sub>: 79,1      H<sub>2</sub>O: < 1  
 Tipo di sezione: Circolare  
 densità media (ρ) (kg/m<sup>3</sup>): 1,151  
 Pressione atmosferica (kPa): 101,3  
 Fattore di taratura del tubo di Pitot medio (α)<sup>0,844</sup>  
 $u_i \text{ (m/s)} = 129 \cdot \alpha \cdot (\Delta p_i \cdot T_{e,i} / P_e \cdot i \cdot M)^{1/2}$        $q_{v,e} = u \cdot A$

	affondamento (cm)	Temperatura Te (K)	Pressione statica Pe (kPa)	Pressione dinamica Δp (Pa)	velocità u (m/s)
<b>diametro 1</b>	3	304	101,2	110,0	11,7
	9	304	101,2	130,0	12,7
	25	304	101,2	135,0	12,9
	41	304	101,2	129,0	12,6
	47	304	101,2	122,0	12,3
<b>media -&gt;</b>		<b>304 ± 3 (U)</b>	<b>101,2</b>		

(nota) la Te in ciascun punto non differisce più del 5% dal valore medio della Te nella sezione di misurazione  
 la dP in ciascun punto non differisce più di 25Pa rispetto al valore medio della pressione nella sezione di misurazione

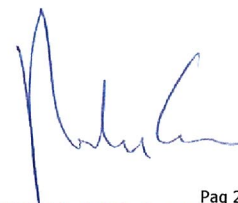
Velocità media u (m/s) = 12,40  
 Portata volumica nelle condizioni di esercizio q<sub>v,e</sub> (mc/h) = 8749  
 Portata volumica nelle condizioni di riferimento q<sub>v,r</sub> (Nmc/h) = 7852  
 Portata volumica secca nelle condizioni di riferimento q<sub>v,r</sub> (Nmc/h) = 7773

**DICHIARAZIONE DI CONFORMITA' AI REQUISITI E/O ALLE SPECIFICHE**

Analisi effettuate come previsto dalla

Autorizzazione Integrata Ambientale rilasciata dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del territorio e del Mare con Prot. DEC-MIN-0000177 del 07/08/2015

(\*) le prove così contrassegnate al fianco del risultato non sono accreditate Accredia. - ► i parametri contraddistinti dal simbolo al lato sono fuori limite.  
 Il presente rapporto NON può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta del laboratorio.  
 I risultati riportati sul presente rapporto riguardano il solo campione sottoposto a prova.



**RAPPORTO DI PROVA N°15LA19706**  
**Supplemento al RAPPORTO DI PROVA N°15LA15073**

**Analisi emissioni in atmosfera**  
**Controllo Ufficiale**

**Determinazione del cloro secondo M.U. 607:83**

Impianto: stabilimento di Rosignano Solvay (LI)  
Identificazione della posizione del campionamento: 5P - Abbattimento cloro  
Prelievo eseguito da: Cosci

**Risultati analitici**

Descrizione	u.m.	1° prelievo		2° prelievo		3° prelievo		media	dev. std.	limite
Data prelievo		15/10/2015		15/10/2015		15/10/2015		(1)		
Data fine prova		26/10/2015		26/10/2015		26/10/2015				
Ora start stop		10:40	11:40	11:44	12:44	12:48	13:48			
Durata effettiva	min	60		60		60				
Volume campionato	NLitri	56,5		56,3		56,1				
Flusso aspirazione	l/min	1		1		1				
Cl <sub>2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	< 0,18		0,19		0,22		0,17	0,07	6
Cl <sub>2</sub>	g/h	< 1,4		1,5		1,7		1,3	0,5	

Nota: "Nm<sup>3</sup>" è riferito al volume di gas secco campionato normalizzato alla T = 273K, P=101,3kPa

(1) Media dei valori positivi e dei valori al di sotto del limite di quantificazione (LOQ) considerati uguali al LOQ diviso due se per il singolo valore è vero che il LOQ < (0,1x valore limite) (regola del Medium Bound), altrimenti considerati uguale al LOQ (Upper Bound).

Nel caso che venga utilizzata la regola del Medium Bound e che la concentrazione dei tre prelievi risulti <LOQ, la media non sarà preceduta dal segno "<".

Operazioni non citate nel metodo di riferimento a cui si è dovuto far ricorso: nessuna

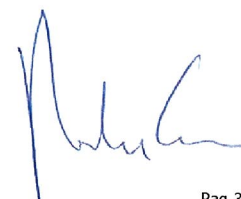
Eventuali diluizioni supplementari effettuate durante la misurazione: nessuna

Analisi di laboratorio eseguite da: A. Meini

**DICHIARAZIONE DI CONFORMITA' AI REQUISITI E/O ALLE SPECIFICHE**

Il campione in esame, limitatamente ai parametri analizzati, risulta conforme ai valori limite di emissione previsti da Autorizzazione Integrata Ambientale rilasciata dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del territorio e del Mare con Prot. DEC-MIN-0000177 del 07/08/2015

(\*) le prove così contrassegnate al fianco del risultato non sono accreditate Accredia. - ► I parametri contraddistinti dal simbolo al lato sono fuori limite.  
Il presente rapporto NON può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta del laboratorio.  
I risultati riportati sul presente rapporto riguardano il solo campione sottoposto a prova.



**RAPPORTO DI PROVA N°15LA19706**  
**Supplemento al RAPPORTO DI PROVA N°15LA15073**

**Analisi emissioni in atmosfera**  
**Controllo Ufficiale**

**Determinazione di acido cloridrico (HCl) secondo il metodo UNI EN 1911:2010**

Impianto: stabilimento di Rosignano Solvay (LI)  
Identificazione della posizione del campionamento: 5P - Abbattimento cloro  
Prelievo eseguito da: Cosci

**Risultati analitici**

Descrizione	u.m.	1° prelievo	2° prelievo	3° prelievo	media	dev. std.	limite
Data prelievo		15/10/2015	15/10/2015	15/10/2015	(1)		
Data fine prova		27/10/2015	27/10/2015	27/10/2015			
Ora start stop		10:40 11:40	11:44 12:44	12:48 13:48			
Durata effettiva	min	60	60	60			
Volume campionato	NLitri	619,2	617,1	614,9			
Flusso aspirazione	l/min	11	11	11			
HCl	mg/Nm <sup>3</sup>	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	30
HCl	g/h	1,6	0,8	0,8	1,1	0,5	

Nota: "Nm<sup>3</sup>" è riferito al volume di gas secco campionato normalizzato alla T = 273K, P=101,3kPa

(1) Media dei valori positivi e dei valori al di sotto del limite di quantificazione (LOQ) considerati uguali al LOQ diviso due se per il singolo valore è vero che il LOQ < (0,1x valore limite) (regola del Medium Bound), altrimenti considerati uguale al LOQ (Upper Bound).

Nel caso che venga utilizzata la regola del Medium Bound e che la concentrazione dei tre prelievi risulti <LOQ, la media non sarà preceduta dal segno "<".

Operazioni non citate nel metodo di riferimento a cui si è dovuto far ricorso: nessuna  
Caratteristiche delle apparecchiature utilizzate, materiali: come previsto dal metodo di riferimento  
Qualità dei reagenti utilizzati: tutti i reagenti utilizzati sono di qualità analitica come richiesto dal metodo di riferimento

Risultato della prova di verifica dell'efficienza degli assorbitori a gorgogliamento: Positivo  
Analisi di laboratorio eseguite da: A. Meini

**DICHIARAZIONE DI CONFORMITA' AI REQUISITI E/O ALLE SPECIFICHE**

Il campione in esame, limitatamente ai parametri analizzati, risulta conforme ai valori limite di emissione previsti da Autorizzazione Integrata Ambientale rilasciata dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del territorio e del Mare con Prot. DEC-MIN-0000177 del 07/08/2015

(\* ) le prove così contrassegnate al fianco del risultato non sono accreditate Accredia. - ► i parametri contraddistinti dal simbolo al lato sono fuori limite.  
Il presente rapporto NON può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta del laboratorio.  
I risultati riportati sul presente rapporto riguardano il solo campione sottoposto a prova.

Il Referente  
Dott. Roberto Ciari



PARAMETRI	UNITÀ	III°	IV°
Boro	mg/L	4,78	4,45