



**Eni S.p.A. Energy Evolution  
Green/Traditional Refining & Marketing  
RAFFINERIA di LIVORNO**

## **Scarico SF2**

**Azioni correttive individuate a seguito del riscontro  
anomalia parametro Ferro**

Livorno, 30/06/2021

## Indice

<b>1. INTRODUZIONE</b> .....	<b>1</b>
<b>2. DESCRIZIONE DEL SISTEMA DI SCARICO SF2</b> .....	<b>2</b>
<b>3. IDENTIFICAZIONE DELLE CAUSE DELL'EVENTO</b> .....	<b>4</b>
<b>4. AZIONI CORRETTIVE ANALIZZATE</b> .....	<b>6</b>
4.1 RIFACIMENTO DEL TRATTO DI LINEA IN ACCIAIO AL CARBONIO .....	6
4.2 RIVESTIMENTO INTERNO (RELINING) DEL TRATTO DI LINEA IN ACCIAIO AL CARBONIO.....	7
4.3 LAVAGGIO E TRATTAMENTO DELLA LINEA ESISTENTE ED INSTALLAZIONE DI UN SISTEMA DI FILTRAZIONE .....	7
<b>5. SOLUZIONE SELEZIONATA E TEMPI DI REALIZZAZIONE</b> .....	<b>8</b>



## 1. INTRODUZIONE

In data 20 gennaio 2021, nell'ambito delle attività di controllo ordinario ai sensi dell'Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA) della Centrale Termoelettrica (CTE) (DVA-DEC-0000018 del 25/01/11), ARPAT ha effettuato un campionamento delle acque reflue dello scarico SF2 (scarico acque saline nel Fosso Acque Salse).

Il campionamento è stato di tipo manuale istantaneo.

In data 2 marzo 2021 ARPAT ha comunicato di aver riscontrato, relativamente al parametro Ferro, una concentrazione pari a 4,1 mg/l ovvero superiore al valore di 2 mg/l stabilito dal D.Lgs. 152/06.

A seguito di tale comunicazione, a partire dalla stessa giornata, in accordo all'AIA della CTE, lo scarico in uscita dalle vasche di neutralizzazione è stato deviato verso il sistema fognario di raffineria, nelle more della definizione ed attuazione dei necessari interventi atti al ripristino dello scarico verso il Fosso delle Acque Salse, come previsto da AIA DVA-DEC-0000018 del 25/01/11 della Centrale Termoelettrica.



## 2. DESCRIZIONE DEL SISTEMA DI SCARICO SF2

Lo scarico SF2 (scarico acque saline), recapitante nel corpo idrico Fosso delle Acque Salse, si origina dalle acque in uscita dai *batches* dei lavaggi dell'impianto di demineralizzazione e dalla salamoia proveniente dagli impianti di dissalazione della Centrale Termoelettrica (CTE).

L'acqua in ingresso allo stabilimento, acquistata da ASA, gestore idrico locale, come acqua industriale, richiede una serie di trattamenti per poter essere utilizzata nelle caldaie della Centrale per la produzione di vapore.

La prima fase di trattamento prevede l'aerazione nelle vasche PRE S001 A/B all'interno delle quali viene effettuato un dosaggio di ipoclorito di sodio. Nelle vasche si ha una precipitazione primaria dei solidi sospesi contenuti nell'acqua di alimento ed un'aerazione naturale e forzata per una prima parziale eliminazione di microrganismi e batteri.

L'acqua pre-aerata è poi inviata a due chiarificatori a gravità (CH1 e CH2) dove viene trattata con agenti coagulanti e flocculanti per l'eliminazione dei solidi sospesi e di gran parte del carico organico.

I fanghi separati sul fondo dei chiarificatori vengono inviati ad un ispessitore e da questi ad un sistema di filtrazione e disidratazione per essere poi smaltiti come rifiuto non pericoloso presso impianti esterni autorizzati.

L'acqua chiarificata viene successivamente inviata in area CTE dove subisce i processi di ultrafiltrazione, dissalazione (per osmosi inversa), demineralizzazione e degasaggio per produzione di acqua caldaia.

Le acque in uscita dai *batches* dei lavaggi dell'impianto di demineralizzazione e la salamoia proveniente dall'impianto di dissalazione (i.e. "acque saline") confluiscono alle vasche di neutralizzazione (denominate S201 e S202) da cui, una volta neutralizzate (con valore di pH stabile tra 6,5 e 8,5), sono scaricate nel Fosso delle Acque Salse tramite il punto SF2.

Nella *Figura 2.1* alla pagina seguente è riportata una rappresentazione schematica del trattamento subito dall'acqua industriale ASA in ingresso e del flusso delle acque in uscita verso lo scarico SF2.

In accordo a quanto previsto dalla vigente Autorizzazione Integrata Ambientale della CTE DVA-DEC-2011-0000018 del 25/01/2011, le acque saline non conformi possono essere inviate al sistema fognario di raffineria e quindi all'impianto di trattamento delle acque effluenti TAE.



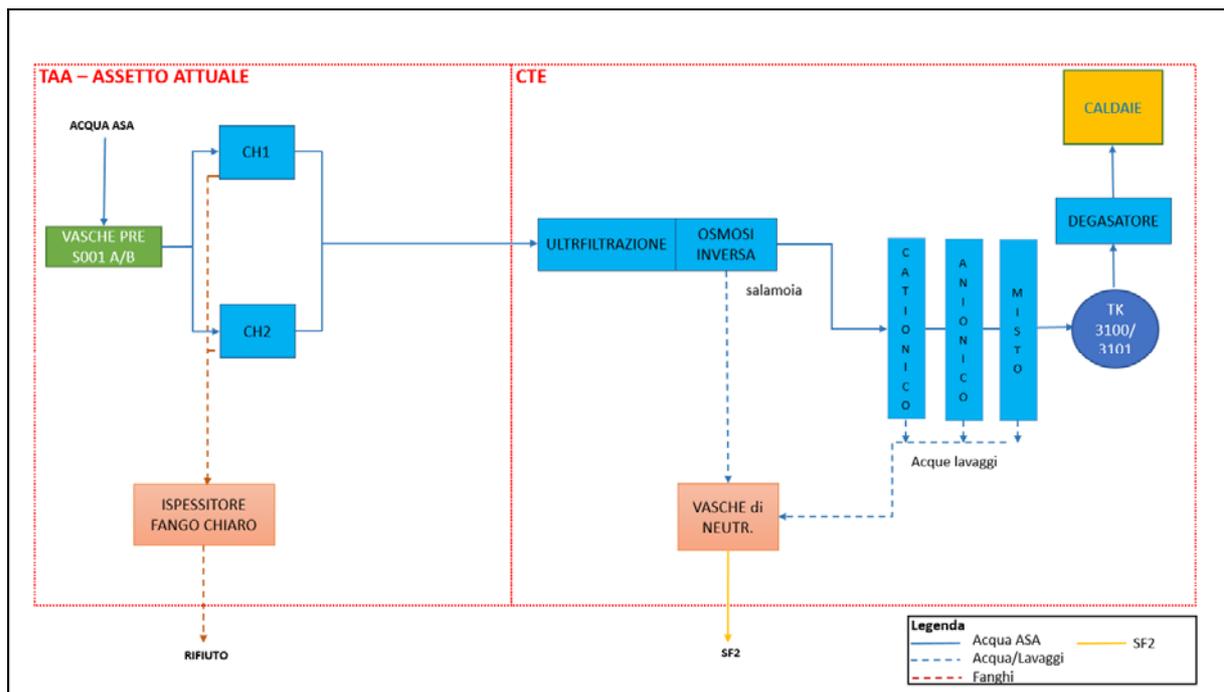


Figura 2.1: ciclo dell'acqua industriale ASA in ingresso

### 3. IDENTIFICAZIONE DELLE CAUSE DELL'EVENTO

Dalle analisi condotte si è evinto che l'origine dell'anomalia che ha determinato il superamento del VLE rilevato durante il campionamento effettuato da ARPAT è stato il trascinarsi di minime quantità di residui di ossidi di ferro presenti nel tratto di tubazione in acciaio al carbonio della linea che dalle vasche di neutralizzazione della Centrale Termoelettrica conduce allo scarico SF2 (non sono infatti stati riscontrati valori anomali di Ferro nell'acqua in uscita dalle vasche di neutralizzazione). Tale linea, lunga circa 1,4 km, è per circa 950 m in acciaio al carbonio e per i restanti 450 m in PVC rivestito in vetroresina.

I residui di ossidi di ferro derivano dal processo di corrosione della tubazione, noto come "corrosione da sottodeposito", innescato dalla presenza di depositi, dalla salinità e dal ristagno dell'acqua (lo scarico è a *batch* e non continuo).

Quando il collettore non è in marcia le zone alte si svuotano per gravità e rimangono in presenza di ossigeno (mentre le zone più basse rimangono costantemente in presenza di acqua) con possibilità di attivazione di processi corrosivi.

Nelle attività di approfondimento svolte è stato anche riscontrato che valori elevati di Ferro (superiori, in concentrazione, al limite prescritto per lo scarico pari a 2 mg/l) sono già presenti nelle acque in ingresso in stabilimento di provenienza ASA.

Nella sottostante tabella sono riportati i risultati delle analisi effettuate su tali acque.

Data prelievo	Fe (mg/l)
04/03/2021	3,24
11/03/2021	2,39
15/03/2021	2,51
24/03/2021	0,66
01/04/2021	0,65
08/04/2021	0,47
14/04/2021	2,91
24/04/2021	0,66

Tabella 3.1: concentrazione del parametro Fe nell'acqua ASA di acquisto  
(metodo: UNI EN ISO 15587-1:2002 + UNI EN ISO 17294-2:2016)



L'acqua industriale in ingresso (acquistata da ASA) subisce una serie di trattamenti finalizzati all'ottenimento delle caratteristiche richieste per il suo utilizzo per la produzione di vapore. Tali trattamenti prevedono anche la rimozione del Ferro.

In particolare, nelle vasche di aerazione il Ferro viene ossidato e nei chiarificatori precipita nel fango come Idrossido di Ferro.

Nel processo di ultrafiltrazione il Ferro ancora presente nell'acqua viene ossidato e captato così come avviene anche nel successivo processo di osmosi inversa.

Nonostante nei processi sopra descritti avvenga la rimozione del Ferro dalla soluzione acquosa, qualora se ne abbiano alte concentrazioni nell'acqua in ingresso, potremmo trovarne in concentrazione maggiore anche nella salamoia dell'impianto di osmosi inversa e conseguentemente nelle vasche di neutralizzazione e quindi allo scarico.

La presenza di Ferro nello scarico SF2 è pertanto fisiologica.

L'elevato valore riscontrato nel campione analizzato da ARPAT è invece riconducibile a quanto evidenziato in precedenza in relazione alla tubazione che dalle vasche di neutralizzazione conduce allo scarico SF2.

Il contributo del trascinamento di ossidi di ferro presenti nella tubazione è stato confermato anche dagli esiti delle analisi effettuate sul flusso in uscita dalle vasche di neutralizzazione (prima dell'immissione nella rete fognaria di stabilimento) le quali hanno evidenziato il rispetto per il parametro Fe del valore limite stabilito dalla normativa per lo scarico in corpo idrico superficiale di 2 mg/l (si veda *Tabella 3.2* sottostante).

Data prelievo	Fe (mg/l)
08/03/2021	0,30
12/04/2021	0,61
22/04/2021	0,71
03/05/2021	1,74
10/05/2021	0,75

*Tabella 3.2: concentrazione del parametro Fe in uscita dalle vasche di neutralizzazione (metodo: UNI EN ISO 15587-1:2002 + UNI EN ISO 17294-2:2016)*

È stata inoltre effettuata un'ispezione completa della linea che dalle vasche di neutralizzazione della Centrale Termoelettrica conduce allo scarico SF2.



Per tale ispezione sono state utilizzate due tecniche differenti:

- ✓ controllo manuale ad ultrasuoni con scansioni in continuo delle superfici d'esame;
- ✓ controllo ad onde guidate (*long range guided wave*), complementare al controllo manuale ad ultrasuoni.

I risultati di tale ispezione hanno confermato l'ipotesi della presenza di depositi di ossidi di ferro che hanno influenzato l'analisi delle acque di scarico.

## **4. AZIONI CORRETTIVE ANALIZZATE**

Una volta individuate le cause dell'anomalia riscontrata nel tratto di linea in acciaio al carbonio, è stato avviato uno studio volto a ripristinarne la corretta funzionalità che ha preso in esame diverse possibili alternative per poi individuare quella ottimale.

Si riportano nel seguito le possibili azioni correttive che sono state analizzate:

- ✓ rifacimento del tratto di linea in acciaio al carbonio;
- ✓ rivestimento interno (relining) del tratto di linea in acciaio al carbonio;
- ✓ lavaggio e trattamento chimico della linea esistente ed installazione di un sistema di filtrazione in linea, a monte dello scarico in acque superficiali.

### **4.1 *Rifacimento del tratto di linea in acciaio al carbonio***

È stata analizzata la possibilità di sostituire il tratto di linea in acciaio al carbonio con uno nuovo in vetroresina. Questa soluzione, oltre ad elevati costi, prevede però lunghi tempi di realizzazione poiché, propedeuticamente alla posa in opera del nuovo tratto di linea, richiederebbe la demolizione del tratto esistente.



## **4.2 Rivestimento interno (relining) del tratto di linea in acciaio al carbonio**

È stata poi valutata la possibilità di effettuare il rivestimento interno (relining) del tratto di linea in acciaio al carbonio.

Questo tipo di intervento, che consiste nell'inserimento di una "calza" in vetroresina a rivestimento interno della tubazione, deve essere effettuato su tratti di tubazioni rettilinei. Dal momento però che la linea in esame è caratterizzata da numerosi tratti curvilinei in quota, tale attività dovrebbe essere eseguita approntando diversi cantieri locali per ricalzare un tratto alla volta, comportando anche in questo caso tempi di esecuzione molto lunghi.

## **4.3 Lavaggio e trattamento della linea esistente ed installazione di un sistema di filtrazione**

Il lavaggio della linea, previsto prima della rimessa in esercizio della stessa, è finalizzato ad avere poi, in fase di rientro in esercizio della stessa, un ottimale controllo dei fenomeni corrosivi indicati in precedenza ed il minimo rilascio di prodotti di corrosione.

Le modalità di effettuazione della pulizia di una linea sono molteplici, ma in questo caso è stato selezionato quale più efficace il flussaggio della linea con eluati acidi non neutralizzati.

Oltre al suddetto lavaggio, è stato inoltre valutato l'impiego di un trattamento chimico da effettuarsi, una volta rimessa in esercizio la linea, alla fine di ogni trasferimento. Tale trattamento è finalizzato ad inibire la corrosione durante il ristagno dell'acqua nella linea (data la modalità di esercizio in batch della stessa). La sostanza utilizzata sarà compatibile con i limiti di legge allo scarico.

Il lavaggio della linea prima della rimessa in esercizio ed il dosaggio di anticorrosivo alla fine di ogni trasferimento dovrebbero essere sufficienti a garantire l'assenza di ossidi di ferro allo scarico, tuttavia, cautelativamente, si propone di installare in linea un ulteriore sistema di protezione, costituito da un impianto di filtrazione posto a monte del punto di scarico SF2.



## 5. SOLUZIONE SELEZIONATA E TEMPI DI REALIZZAZIONE

Tra le diverse possibili alternative prese in esame e brevemente descritte al capitolo precedente, è stata selezionata quale ottimale quella che prevede il lavaggio della linea esistente propedeuticamente alla rimessa in esercizio, il trattamento chimico con dosaggio di anticorrosivo al termine di ogni scarico e l'installazione di un sistema di filtrazione in linea, a monte dello scarico in acque superficiali.

Il termine delle attività sopra descritte è previsto per il mese di aprile 2022, come da cronoprogramma in *Figura 5.1* seguente.



*Figura 5.1: cronoprogramma rimessa in esercizio linea scarico salino*

Nelle more del completamento dell'intervento individuato come risolutivo e sopra descritto lo scarico salino in oggetto continuerà ad essere convogliato nella rete fognaria di stabilimento per essere trattato nell'impianto di trattamento delle acque reflue.