



Progress beyond

Via PEC

Spett.li

Ministero della Transizione Ecologica
Dipartimento Sviluppo Sostenibile
Direzione Generale Valutazione
Ambientale

I.S.P.R.A.

Dipartimento per la valutazione, i
controlli e la sostenibilità ambientale

e p.c.

ARPAT

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

FPo - Rosignano, 15 aprile 2022

Oggetto: Trasmissione delle risposte ai punti 2 e 4 in merito alle azioni suggerite da intraprendere e in merito alla proposta di diffida per il parametro boro nello scarico finale.

Riferim.: Rapporto conclusivo controllo ordinario AIA 2021

Con la presente, la Scrivente intende di seguito rispondere ad alcune delle richieste di azioni da intraprendere riportate nel Rapporto Conclusivo del controllo ordinario AIA 2021.

2. *Produrre uno studio mirato alla valutazione di un possibile convogliamento dei fumi dagli sfiati delle batterie di forni a calce e carbone con l'obiettivo di avviare gli effluenti gassosi ad una sezione di abbattimento degli inquinanti*

Una soluzione del genere non è mai stata studiata nel gruppo Solvay per i propri impianti di produzione di carbonato di sodio per via chimica

SOLVAY CHIMICA ITALIA S.p.A. Società per Azioni a Socio Unico - Soggetta a direzione e coordinamento di Solvay S.A. con sede a Bruxelles, Belgio. Capitale Sociale € 13.322.400 int. vers. C.F. P.I. e Reg. Impr. 00104340492 della Maremma e del Tirreno
Sede legale, amministrativa e stabilimento: via Piave 6, fraz. Rosignano Solvay - 57016 Rosignano Marittimo (LI)
Tel +39 0586 721111 – Fax +39 0586 721721 - R.E.A. Livorno 45532 Stabilimento: via Aurelia 247, fraz. Rosignano Solvay, 57016 Rosignano Marittimo (LI) – Tel +39 0586 721146 – Fax +39 0586 721806
Stabilimento: via degli Oliveti, 84 – 54100 - Massa (MS) - Tel. +39 0585 8901 - Fax +39 0585 830046 +39 0585 833424
Uffici: viale Lombardia, 20 – 20021 - Bollate (MI) Tel +39 02 290921 – Fax +39 02 29092576 R.E.A. Milano 814537
PEC: SOLVAY.ROSIGNANO@PEC.IT



tramite il processo "Solvay", quindi non c'è una base di dati da cui poter attingere e aggiornare le risultanze. Pertanto, per l'effettuazione di tale studio, è stata coinvolta la Direzione Tecnica del Gruppo Solvay. Si prevede di avere la disponibilità di tale studio non prima della fine dell'anno 2022.

4. *Dotare il punto di campionamento in continuo dello scarico finale SF di adeguato strumento di misurazione del pH che presenti un'incertezza in linea con quella relativa ai metodi analitici riportati nel PMC.*

In merito al sistema di misura in continuo di pH allo scarico finale e al pHmetro utilizzato, si precisa quanto segue:

- per quanto riguarda l'attuale PMC, rispetto a quanto riportato nel testo del rapporto conclusivo, i metodi analitici riportati sono ora solo due e non tre come indicato nel testo; tale informazione era già disponibile in novembre 2021 al momento dell'invio alla Scrivente e a tutti gli Enti interessati (compresi ISPRA e ARPAT) degli esiti della Conferenza dei Servizi di approvazione del riesame con valenza di rinnovo dell'AIA SOLVAY/INOVYN, ove era inserito il nuovo PMC.
- tali due metodi sono rispettivamente APAT IRSA 2060 e UNI EN ISO 10523:2012; già in detto PMC si denota una incongruenza, in quanto, accanto all'indicazione di tali metodi, è riportata la frase inerente l'indicazione di taratura con soluzioni tampone a pH 4 e 7, quando, nei metodi citati, è prevista la taratura con sistemi tampone in un intervallo che comprenda il campo di misura;
- il primo metodo è prettamente ritagliato sulla misura di pH fuori linea, da effettuarsi in laboratorio su un campione prelevato all'uopo oppure, tramite strumento portatile, per una misura



istantanea in campo; in tale metodo comunque si evidenzia la forte interferenza per la presenza di solidi sospesi;

- Il secondo metodo prevede la possibilità di misure operative in sistemi a flusso, quindi misure in continuo; già il campo di applicabilità riguardo la conducibilità è in contrasto con il nostro flusso, circa 3 volte più alto rispetto al limite massimo indicato nel metodo, il che fa decadere i livelli di precisione indicati nel metodo stesso; in più, nel caso di calibrazione dell'elettrodo, che viene effettuato in modo diretto quindi fuori linea, la variabile temperatura incide sul valore effettivo del pH della soluzione tampone alcalina utilizzata già di per sé in un intervallo di 0,2 unità di pH.

Entrambi i metodi presentano l'interferenza di possibili deposizioni di solidi sull'elemento sensibile di misura. Nel caso del nostro effluente, la quantità di solidi sospesi è in concentrazione di alcune unità g/L e, per le loro caratteristiche intrinseche, tali solidi si depositano sull'elettrodo di misura rendendo necessario un lavaggio automatizzato dell'elettrodo, per la durata di pochi minuti, con acido cloridrico ogni 2 ore.

Tutto quanto esposto rende del tutto inapplicabile la richiesta espressa nel rapporto conclusivo, in quanto già il sistema di misura attuale del pH in continuo è, a detta della Scrivente, quanto di meglio si possa mettere in atto riferendosi all'incertezza di misura. Tale affermazione è confermata dalla storicità dei controlli di calibrazione effettuati settimanalmente.

Si segnala, infine, che in passato ARPAT suggerì alla Scrivente, durante un sopralluogo in Laboratorio per la verifica delle metodologie applicate



in ambito AIA, di modificare il pH della soluzione tampone alcalina di calibrazione da 9 a 10, in quanto il campo di misura in linea può arrivare fino al valore limite superiore prescritto, pari a 9,5. Oggi, recependo tale suggerimento, peraltro ritenuto del tutto valido e corretto e ben accolto, il Laboratorio effettua il controllo della taratura del pHmetro con soluzioni tampone a pH 7 e pH 10. L'utilizzo di tamponi a pH 4 e pH 7, come suggerito nel testo del rapporto conclusivo, sarebbe deleterio nella veridicità della misura.

A termine dell'argomento, in senso lato, la Scrivente trova demoralizzante l'essere periodicamente inascoltata nelle proprie segnalazioni sul fatto che il proprio effluente "scarico finale" è del tutto fuori dai canoni comuni di un'acqua di scarico industriale, poiché la matrice può indurre in possibili errori analitici se non considerata opportunamente e che i metodi analitici ufficiali difficilmente possono essere adottati alla lettera, se non con opportune precauzioni e attenzioni. A titolo di esempio, si cita il controllo dell'effluente per il parametro boro eseguito da ARPAT in occasione del controllo ordinario 2019, ove è stato rilevato un valore di 2,2 mg/L, dato palesemente errato, in quanto lo scarico Solvay è costituito almeno dal 90% da acqua di mare ed è ben conosciuto il valore in boro presente nel mar Tirreno, pari a 4÷4,5 mg/L. Per esperienza, la Scrivente immagina tale errore il non aver considerato in modo opportuno le caratteristiche della matrice sottoposta ad analisi, in particolare la salinità del campione.



- *in relazione al mancato rispetto del valore limite previsto per il parametro "Boro" allo scarico finale, in conformità alla prescrizione n. 21 del PIC, trasmettere entro 30 giorni agli enti di controllo una relazione che identifichi le possibili cause di tale superamento*

In merito a tale richiesta, espressa anche nel documento "nota ISPRA 27470 del 4 marzo 2022" inviato al Ministero, si precisa che non sarà data alcuna risposta, come indicato nel documento del MiTE trasmesso per PEC in data 18 marzo 2022, conseguentemente l'emissione della nuova AIA, nel quale è citata la frase "*Ciò rende obsoleta la proposta di diffida formulata in merito, cui pertanto non si darà alcun seguito*".

Distinti saluti.

Il Referente Controlli AIA
(dr. Francesco Posar)