



Progress beyond



Via PEC

Spett.le

Ministero della Transizione Ecologica  
Dipartimento Sviluppo Sostenibile  
Direzione Generale Valutazioni Ambientali

e p.c.

I.S.P.R.A.  
Dipartimento per la valutazione, i controlli e  
la sostenibilità ambientale

FPo - Rosignano, 08 agosto 2022

Oggetto: Risposta prescrizione art. 1, comma 3 lett. e)

Riferim.: D.M. 0000038 del 20/01/2022 e seguenti - Società SOLVAY CHIMICA  
ITALIA S.p.A. & INOVYN Produzione Italia S.p.A., Comune di  
Rosignano Marittimo (LI)

Con riferimento alla prescrizione in oggetto:

*"entro 6 mesi dall'entrata in vigore del presente decreto di riesame, venga predisposto uno studio al fine di individuare azioni di miglioramento, tecnologiche o gestionali, per regolare il pH dello scarico generale SF, anche attraverso un migliore scambio di informazioni tra sodiera e clorometani."*

le sottoscritte società trasmettono in allegato la relazione dove sono riportati gli esiti dello studio effettuato al fine di individuare i possibili miglioramenti per la regolazione del pH dello scarico generale individuato con la sigla "SF", così come prescritto.

Si precisa, inoltre, che l'acido cloridrico cui si fa riferimento nella suddetta relazione è prodotto dalla scrivente società INOVYN all'interno dello stabilimento di Rosignano e questo è elemento di garanzia nella continuità della sua fornitura nei quantitativi indicati nello studio e, dunque, nella gestione del pH allo scarico generale individuato con la sigla "SF".



Progress beyond

**inovyn**  
An INEOS company

Distinti saluti.

INOVYN Produzione Italia S.p.A.



**MADESSIS  
GEORGES  
08.08.2022  
12:19:05  
UTC**

L'Amministratore Delegato

(Ing. Georges Madessis)

Solvay Chimica Italia S.p.A.



**DUGENETAY  
NICOLAS ALAIN  
JEAN FRANC  
08.08.2022  
14:19:27  
GMT+01:00**

L'Amministratore Delegato

(Ing. Nicolas Dugenetay)

INT 025 A
Edizione n° 1 del 13/07/2022

## Gestione del pH dello scarico finale SF

### Distribuzione:

- ☞ X:\Documenti Sistemi di Gestione\Qualità\INTERFACCE
- ☞ Originale cartaceo con firme presso ufficio HSEQ UPSO

Nota: qualsiasi stampa senza firme è da considerarsi "DOCUMENTO NON CONTROLLATO"

REDATTORE		VERIFICATORE		CONVALIDATORE	
<i>Federico Gabbrielleschi</i>		<i>Emiliano Favilli</i>		<i>Nicolas Dugenetay</i>	
<i>FGa</i>	<i>Firma</i>	<i>EFa</i>	<i>Firma</i>	<i>NDu</i>	<i>Firma</i>
		<i>Katia Bandini</i>		<i>Georges Madessis</i>	
		<i>KBa</i>	<i>Firma</i>	<i>GMd</i>	<i>Firma</i>

### OGGETTO DELLE MODIFICHE

- Ed.1: prima edizione

Data di distribuzione: 14/07/2022

INT 025 A	Edizione n° 1	Pagina 1/5
-----------	---------------	------------

## **INDICE**

1	OGGETTO E CAMPO D'APPLICAZIONE.....	3
2	DOCUMENTI DI RIFERIMENTO.....	3
3	PREMESSA.....	3
4	GESTIONE OPERATIVA.....	4

## 1 OGGETTO E CAMPO D'APPLICAZIONE

La seguente procedura descrive le componenti che costituiscono lo scarico finale SF delle Società Solvay Chimica Italia e Inovyn Produzione Italia del Sito Industriale di Rosignano e definisce la gestione operativa del pH dello stesso scarico.

## 2 DOCUMENTI DI RIFERIMENTO

- Manuale del Sistema di Gestione HSE Solvay
- Manuale Integrato Qualità, Ambiente, Salute, Sicurezza e SGS PIR INOVYN

## 3 PREMESSA

Lo scarico finale SF del sito Solvay, regolamentato nell'autorizzazione integrata ambientale DM 0000038 del 20 Gennaio 2022 e decreti successivi, è costituito dalle seguenti tipologie di effluenti:

- Acque di processo, di raffreddamento, meteoriche e domestiche della società Solvay Chimica Italia S.p.A.;
- Acque di processo, di raffreddamento, meteoriche e domestiche della società Inovyn Produzione Italia S.p.A.;

Lo scarico finale è originato dai flussi provenienti da due canali, i cosiddetti "fosso Bianco" e "fosso Lupaio". A valle del punto di unione tra questi due canali e del punto di campionamento dello scarico finale SF, vi sono altri scarichi. Lato sud del canale vi sono rispettivamente gli scarichi:

- Della centrale termoelettrica (Roselectra) della società Engie Produzione S.p.A.;
- Della centrale termoelettrica (ex-Rosen) della società Cogeneration Rosignano S.p.A. (di cui la società Solvay Chimica Italia S.p.A. è il "Gestore")
- Della società Ineos Manufacturing Italia S.p.A., relativamente alle acque di processo e di raffreddamento;

E lato nord del canale vi sono gli scarichi:

- Del troppo pieno della fognatura pubblica della società A.S.A. S.p.A.;
- Della società Maricoltura di Rosignano Solvay s.r.l. - Produzioni Ittiche.

Uno schema dettagliato degli effluenti è riportato nella figura posta alla fine del presente documento.

Questa procedura definisce le modalità reciproche d'intervento delle società "Solvay" e "Inovyn" al fine del rispetto del valore limite del parametro "pH" allo scarico finale SF.

## 4 GESTIONE OPERATIVA

Il pH alla confluenza è misurato nel canale a valle dell'unione di due canali fosso Bianco e fosso Lupaio e prima dell'immissione nel canale di flussi di altre Società.

Tale pH è influenzato essenzialmente dai flussi riguardanti le acque di processo delle Unità Produttive.

Analizzando singolarmente gli effluenti di processo di ciascuna Unità Produttiva, si ha:

- L'effluente di processo dell'Unità Produttiva Sodiera e Cloruro di Calcio (Solvay) (con pH basico), che si immette nel fosso Bianco;
- L'effluente di processo dell'Unità Produttiva Clorometani (Inovyn) (con pH variabile, prevalentemente basico), che, attraverso un collettore di acque reflue trattate (CART), si immette nel fosso Lupaio;
- L'effluente di processo dell'Unità Produttiva Elettrolisi (Inovyn) (con pH variabile), che, mediante il suddetto CART, si immette nel fosso Lupaio;
- L'effluente di processo dell'impianto di produzione di acqua ossigenata tecnica e dell'acido peracetico (Solvay) (con pH acido), che, sempre attraverso il CART, si immette nel fosso Lupaio;
- L'effluente di processo dell'impianto di produzione dell'acqua ossigenata con purezza di grado elettronico (Solvay) (con pH basico), che si immette nel canale "fosso Nuovo" il quale poi, dopo un breve tratto, confluisce nel fosso Lupaio;

Alla luce delle caratteristiche chimiche di questi effluenti e della loro portata relativa, è necessaria la regolazione del pH mediante un'introduzione correttiva e controllata di acido cloridrico. Tale dosaggio è gestito dalla sala controllo dell'impianto produttivo Sodiera, in quanto ivi localizzato.

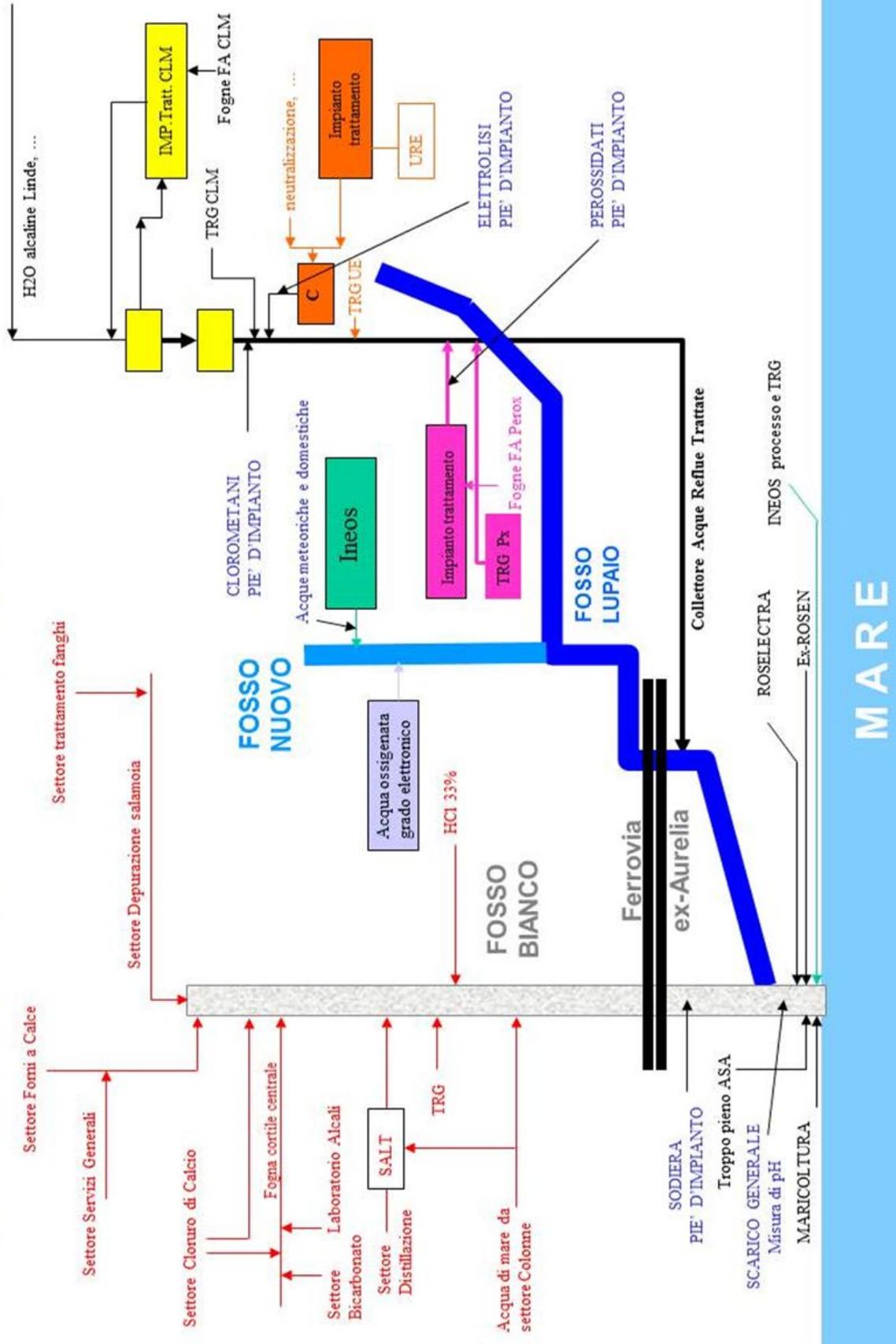
Premettendo che gli effluenti degli impianti di produzione dell'acqua ossigenata (entrambi i tipi) e dell'acido peracetico forniscono un debole contributo al pH dello scarico finale SF in ragione delle loro relative basse portate, data la distanza tra i vari punti di scarico delle acque di processo della società Inovyn (i "piè d'impianto"), al fine di ottimizzare la regolazione sopra descritta e velocizzare la risposta del sistema, oltre alla comunicazione telefonica tra le diverse sale controllo per anticipare eventuali manovre specifiche ed eccezionali, è presente un allarme automatico su DCS Sodiera che preavvisa la presenza di uno scarico a portata e pH elevati da parte del settore Inovyn.

Tale allarme è basato sulla contemporaneità di due condizioni: massimo pH uscita UP Elettrolisi (> 11.5 unità pH) ed elevata portata degli effluenti dell'UP Elettrolisi (> 40 m<sup>3</sup>/h).

Per evitare falsi allarmi è stata prevista anche una temporizzazione di 10 minuti.

Quando questo allarme si attiva, i tecnici di sala controllo Sodiera, sulla base dei valori del pH dello scarico finale e dei propri assetti impiantistici, procedono ad adeguare il dosaggio dell'acido per anticipare/compensare la variazione in arrivo (nota: questa manovra non può essere automatizzata in quanto gli assetti impiantistici del sito risultano estremamente complessi e fortemente variabili; pertanto è necessario, di volta in volta, l'effettuazione di una valutazione specifica da parte del personale tecnico presente nella sala controllo Sodiera).

# SCHEMA SEMPLIFICATO FOGNE DI STABILIMENTO



**DM 20 gennaio 2022 n. 38, articolo 1, comma 3 lett. e): “entro 6 mesi dall'entrata in vigore del presente decreto di riesame, venga predisposto uno studio al fine di individuare azioni di miglioramento, tecnologiche o gestionali, per regolare il pH dello scarico generale SF, anche attraverso un migliore scambio di informazioni tra sodiera e clorometani.”**

## **INTRODUZIONE**

La presente relazione ha lo scopo di effettuare una valutazione al fine di individuare i possibili miglioramenti per la regolazione del pH dello scarico finale.

È opportuno sottolineare che Solvay Chimica Italia S.p.A regola il pH di tale scarico utilizzando una soluzione di acido cloridrico al 33% in peso fornito dalla società coinsediata Inovyn, mantenendo in tal modo il valore medio su 3 ore del pH dello scarico finale entro i limiti previsti, al netto dell'incertezza dello strumento di misura.

Tale pH può risentire sia della eventuale alcalinità proveniente dal Fosso Bianco (Settore Alkali), sia da quella proveniente dal Fosso Lupaio (Impianti Perossidati di Solvay e impianti Clorometani ed Elettrolisi di Inovyn).

Per questo motivo i Gestori delle due società (Solvay Chimica Italia S.p.A e Inovyn) rispondono congiuntamente evidenziando le azioni di miglioramento tanto tecnologiche che gestionali introdotte sia all'interno dei rispettivi impianti di produzione Sodiera e Clorometani, sia negli scambi di informazioni tra il personale operativo.

## **SOLVAY CHIMICA ITALIA**

Per quanto riguarda la Società Solvay Chimica Italia S.p.A questa ha posto attenzione su diversi aspetti:

- 1. Stabilizzazione e miglioramento della qualità del latte di calce*
- 2. Riduzione e/o recuperi di alcuni reflui alcalini*
- 3. Miglioramento sistema di regolazione di dosaggio dell'acido cloridrico*

### ***1. Stabilizzazione e miglioramento della qualità del latte di calce***

Il Gestore ha innanzitutto posto l'attenzione sulla necessità di stabilizzare la qualità del latte di calce utilizzato nel settore distillazione. Infatti esso è utilizzato nei distillatori per trasformare l'ammoniaca legata ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) in ammoniaca libera ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) per suo successivo recupero nel processo. Per garantire il massimo recupero possibile dell'ammoniaca e il rispetto dei limiti, il processo prevede la necessità di mantenere un eccesso di  $\text{OH}^-$  nel liquido uscita distillazione. È chiaro che il pH del Fosso Bianco e quindi dello scarico finale può essere condizionato dalla gestione di questo eccesso, il quale a sua volta è fortemente influenzato dalla qualità del latte di calce prodotto nel settore Forni a Calce.

Il Gestore Solvay, nell'ambito di questo studio, ha analizzato come poter migliorare la stabilizzazione del latte di calce a fronte di un peggioramento della qualità del calcare proveniente dalla Cava di San Carlo. In questo ambito il Gestore sta negli ultimi anni rivedendo in maniera critica tutto il processo di produzione del latte di calce intervenendo su ogni fase della filiera:

1. *Caratterizzazione fisica e chimica del calcare della Cava di San Carlo e di quella di Campiglia per soddisfare i parametri che più influiscono sulla qualità della calce.*
2. *Monitoraggio della qualità dei carboni.*
3. *Realizzazione di miscele omogenee tra le diverse tipologie di calcare e di carbone.*
4. *Efficienza delle bilance di carico dei forni a calce.*
5. *Verifica su diversa tecnologia di calcinazione dei forni a calce (FCH) rispetto a quella esistente.*
6. *Conduzione dei Forni a Calce in un range ottimale rispetto al carico massimo in modo da ottimizzare la zona di cottura.*
7. *Mantenimento dei livelli della miscela calcare-carbone all'interno dei forni a calce.*
8. *Automazione/digitalizzazione del sistema di controllo del processo di calcinazione del calcare.*
9. *Gestione del bilanciamento del soffiaggio dei Forni a calce per evitare il fenomeno dell'overblowing.*
10. *Miglioramento della fase di dissoluzione del CaO.*
11. *Controlli sulla qualità del latte di calce prodotto.*

Per i dettagli di ogni punto sopra evidenziato si rimanda al documento inviato dal gestore in risposta a quanto richiesto nel DM n.38 del 20 gennaio 2022, articolo 1, comma 3 lett. d.

## **2. *Riduzione e/o recuperi di alcuni reflui alcalini***

Il Gestore ha analizzato la possibilità di ridurre e/o eliminare il convogliamento di alcuni liquidi alcalini verso il Fosso Bianco. Tali fluidi infatti, a causa della loro alcalinità, oltre a contribuire alla generazione di solidi sospesi, in parte determinano un consumo ulteriore di acido cloridrico dosato all'interno dell'effluente del suddetto Fosso. Eliminare questi scarichi avrebbe, quindi, come effetto benefico quello di poter garantire una maggiore disponibilità di acido al fine di una migliore gestione del pH dell'effluente Sodiera.

In particolare lo stream preso in considerazione è quello proveniente dalla platea del settore seccatoi della soda leggera e colonna di debicarbonatazione (DCB). In questo settore si genera un effluente liquido con concentrazioni variabili di carbonato e bicarbonato di sodio derivanti da due diverse "sorgenti".

- a. *L'overflow delle acque madri del processo di produzione del bicarbonato.*

L'overflow delle acque madri del processo di produzione del bicarbonato sarà eliminato attraverso la realizzazione di una nuova rete di fluidificazione dei punti critici dell'installazione di produzione del bicarbonato di sodio utilizzando le stesse acque madri e non più make-up continui di acqua demineralizzata che determinano un aumento dei volumi circolanti nel processo e quindi il suddetto overflow.

L'attività consisterà nella realizzazione di una rete di acque madri per sostituire gli ingressi di acqua demineralizzata con fluido della suddetta rete. A causa della natura del fluido, la rete dovrà essere continuamente flussata e per questo motivo sarà costituita da un anello, ovvero si tratterà di un manifold che partirà dalla riserva delle acque madri, raggiungerà i punti stabiliti dove ci saranno degli opportuni stacchi e tornerà nella riserva. Per assicurare la circolazione del fluido sarà necessaria una pompa dedicata.

Questo intervento porterà come beneficio ulteriore quello di ridurre il consumo di acqua dolce di circa 20.000 m<sup>3</sup>/anno.

*b. L'acqua di lavaggio e fluidificazione delle tenute degli essiccatori della soda leggera.*

Gli essiccatori della soda leggera sono apparecchi rotanti in cui il bicarbonato di sodio grezzo, ad opera di vapore non a contatto diretto, è calcinato per produzione di soda leggera e di una corrente gassosa contenete vapore acqueo, anidride carbonica e ammoniaca gassose, tale corrente gassosa, opportunamente raffreddata e trattata, è recuperata verso il processo Sodiera.

Tra la parte statorica e rotante degli essiccatori esiste ad oggi un tipo di tenuta a baderna (tenuta con gomma) che però non garantisce una tenuta perfetta causando perdite non trascurabili di prodotto costringendo a lavare la sezione esterna della tenuta con una portata importante di acqua. Quest'ultima dilavando la tenuta, scioglie il carbonato di sodio che tende ad alcalinizzare l'effluente liquido. Soltanto dopo 5-6 mesi di marcia dell'essiccatore lo spessore delle baderne (50x50 mm) si dimezza aumentando notevolmente la distanza tra parte fissa e parte rotante, permettendo il passaggio sempre maggiore del prodotto verso l'esterno. Gli elementi in ghisa/acciaio sono soggetti a fenomeni di abrasione/corrosione dovuti al prodotto trattato aumentando anche in questo caso la distanza tra parte fissa e mobile ed il passaggio del prodotto.

Negli anni il Gestore ha provato ad applicare sistemi di tenuta diversi (dalla classica baderna), tutti abbandonati perché inefficienti:

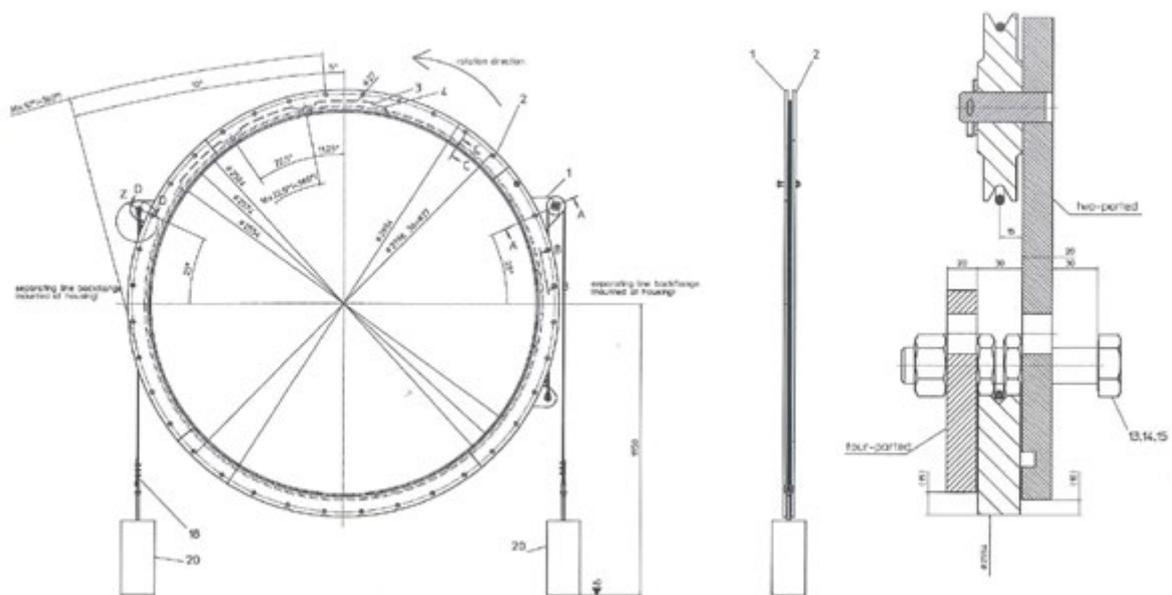
- Una tenuta a scaglie supplementare esterna alla tenuta a baderna. Questo sistema è stato abbandonato perché dopo la prima fuoriuscita di prodotto non c'era la possibilità di registrazione e la tenuta rimaneva aperta.
- Sostituzione del sistema di tenuta a baderna montando una serie di eliche sulla parte rotante per riportare il prodotto all'interno del seccatoio con la rotazione dello stesso. Inizialmente i risultati erano accettabili, ma successivamente l'abrasione/corrosione dei vari componenti ha portato a perdite importanti come per la tenuta a baderna o anche superiori.
- Montaggio di due camere d'aria circolari dietro alle due baderne di sezione ridotta per tenerle costantemente a contatto con la parte ruotante compensando anche i fenomeni di oscillazione e spostamenti radiali del tamburo dovuti alle piegature del seccatoio e/o alla non perfetta centratura tra le parti fissa e mobile dovuta anche alle grandi

dimensioni in gioco. Ma anche in questo caso la prova è stata abbandonata visto che dopo solo 2 mesi di funzionamento le camere d'aria si rompevano.

Dopo alcuni studi in collaborazione con la Direzione Centrale Tecnica è stato deciso di modificare l'attuale sistema di tenuta con una di tipo meccanico con giochi costantemente assicurati che permettono bassissime perdite di prodotto e quindi un utilizzo trascurabile di acqua per mantenere fluidificata la sezione di tenuta.

In sostituzione del vecchio sistema a baderna sono stati costruiti e montati i nuovi elementi (fisso e rotante) in acciaio inox SAF 2205, materiale idoneo e performante per il prodotto trattato e le condizioni di esercizio. Sulla parte fissa sono state montate le due flange del nuovo kit di tenuta che contengono a sandwich i 16 settori di tenuta, tenuti costantemente a contatto con l'anello rotante da 2 funi metalliche tenute in tensione dai relativi contrappesi. Il sistema è libero radialmente ed ha la possibilità di seguire costantemente gli eventuali spostamenti del seccatoio causati da disallineamenti, piegature dello stesso impedendo costantemente la fuoriuscita del prodotto ed evitando ingressi d'aria. Dopo la registrazione iniziale dei contrappesi il sistema non ha bisogno di interventi particolari eccetto qualche lavaggio esterno (4÷5 all'anno al bisogno) in aggiunta all'impianto di lavaggio fisso.

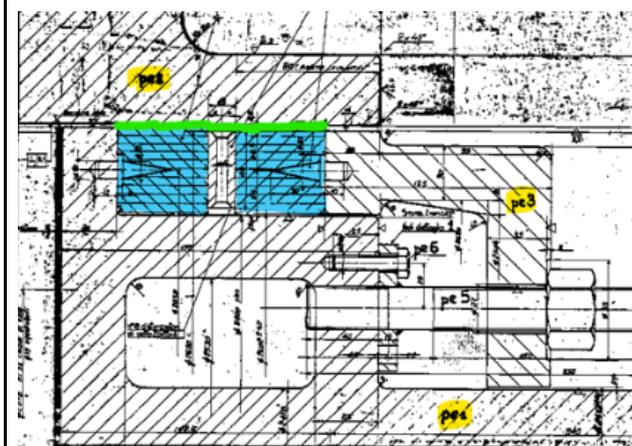
Per garantire il movimento dei settori di tenuta tra le piastre di fissaggio è stato previsto un impianto per il lavaggio esterno della tenuta con acqua demi in 3 punti ben definiti. Ogni punto è dotato di rotametro per la regolazione della portata dell'acqua con allarme in sala controllo per minima portata. E' stato previsto anche un rotametro generale che impedisce l'avviamento del seccatoio se non è garantita la minima portata e con allarme e successivo blocco del seccatoio se durante la marcia la portata scende sotto il minimo consentito.



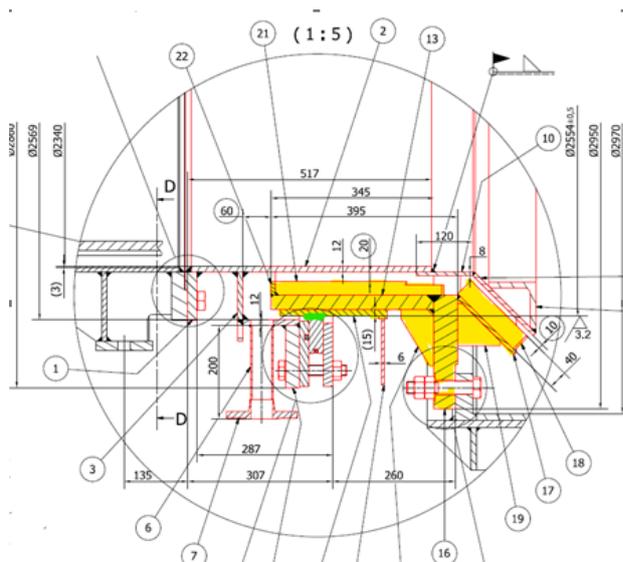
*Schema complessivo nuova tenuta*

Recentemente è stata installata tale tenuta su uno degli 8 seccatoi presenti in Sodiera. I risultati sono molto positivi e quindi il Gestore ha deciso di procedere con la sostituzione delle vecchie tenute dei restanti 7 seccatoi per una spesa complessiva ulteriore di circa 2.800 k€. Vista la complessità del lavoro non potranno essere modificati più 1 - 2 essiccatori ogni anno e quindi tale investimento sarà progressivo e distribuito in più anni. L'intervento ha chiaramente anche il beneficio di ridurre il consumo di acqua dolce di circa 40.000 m<sup>3</sup>/anno.

**Disegno vecchia tenuta “a baderna”**



**Disegno nuova tenuta di tipo meccanico**



**Foto della nuova tenuta meccanica applicata al primo essiccatore**



### ***3. Miglioramento sistema di regolazione di dosaggio dell'acido cloridrico***

Secondo quanto previsto dall'Autorizzazione Integrata Ambientale la Solvay Chimica Italia deve regolare il pH dello scarico finale al fine del rispetto del valore medio su tre ore nel range stabilito [5,5-9,5]. Il dosaggio è regolato dagli operatori di sala controllo sodiera cambiando il set di dosaggio dell'acido cloridrico affinché la media oraria rispetti i limiti suddetti.

Il Gestore sta effettuando degli studi ulteriori per cercare di migliorare l'attuale sistema di gestione di difficile attuazione considerando:

- variabilità di portate ed concentrazioni delle sostanze alcaline (vedi miglioramenti precedentemente descritti)
- ritardo tra dosaggio ed effetto sul pH
- tempo necessario per neutralizzare l'eccesso di calce in uscita dalla distillazione

Secondo l'esperienza acquisita e i numerosi rilievi e studi che il Gestore sta effettuando sull'andamento del pH, il principio base è quello di mantenere la corretta distanza tra il punto di dosaggio dell'acido cloridrico e la misura dello scarico finale. D'altronde sarebbe opportuno poter regolare il dosaggio dell'acido basandosi su una misura di pH il più vicino possibile al dosaggio di HCl per migliorare la risposta di una possibile regolazione automatica.

Seguendo i suddetti principi il Gestore sta ponendo le basi per uno studio al fine di sviluppare un sistema ARC (Advanced Remote Control) cioè un progetto di digitalizzazione sviluppato per un sistema complesso che possa tenere conto delle molteplici variabili e poter mantenere la media oraria nell'intervallo prefissato. Vista la complessità del sistema e del sistema di regolazione il Gestore

pensa ragionevolmente di poter terminare l'analisi dell'architettura di regolazione, la messa a punto e l'implementazione finale entro la fine del 2023.

## **INOVYN PRODUZIONE ITALIA**

### ***1. Introduzione***

Le caratteristiche degli effluenti liquidi alla "Confluenza" sono il risultato della miscelazione degli effluenti liquidi provenienti dagli stabilimenti "Solvay" e "Inovyn".

Inovyn monitora in continuo il pH. Gli effluenti liquidi in uscita dall'Unità Produttiva Elettrolisi dello stabilimento INOVYN presentavano anomalie in termini di eccessiva alcalinità. A partire dai primi mesi dell'anno 2020 sono state effettuate delle modifiche di impianto (ottimizzate nel tempo) che hanno portato a miglioramenti significativi: lo scopo di questo documento è mostrare la situazione antecedente alle modifiche, descrivere le modifiche realizzate e infine mettere in evidenza i miglioramenti che queste hanno portato.

### ***2. Situazione antecedente le modifiche***

In Figura 1 si riporta il trend della misura di pH in uscita Elettrolisi nel 2019

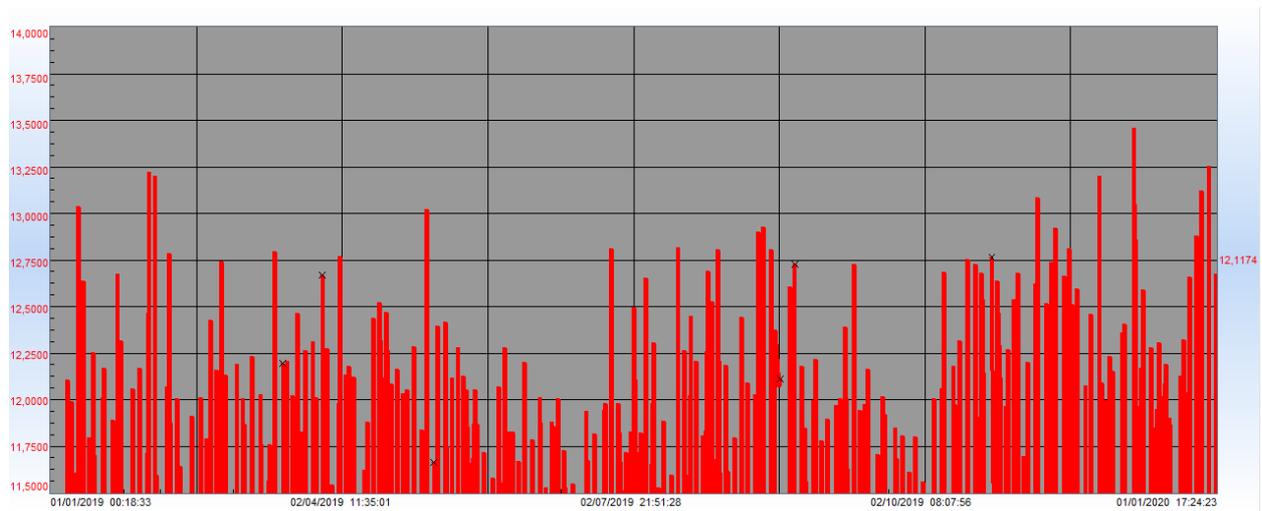


Figura 1: Andamento del pH degli effluenti in uscita Elettrolisi per il periodo 01/01/19 – 01/01/2020

Nel grafico sono evidenziati i superamenti del pH oltre il valore limite concordato con Solvay per corretta gestione del pH alla "Confluenza"

Se questo fenomeno si manifestava associato a portate elevate emergevano difficoltà per l'UP-SO (Solvay Chimica Italia) per la correzione del pH alla Confluenza.

### 3. Descrizione delle modifiche effettuate

Per raggiungere i risultati che verranno presentati nella Sezione 4, sono state realizzate le seguenti modifiche di impianto.

- **Fluidi alcalini derivanti dalla rigenerazione:** Tali fluidi sono caratterizzati da una forte alcalinità, per lo scopo cui sono destinati nel processo. Prima della modifica, tali fluidi venivano inviati direttamente alla correzione di pH finale in uscita UE: in questo assetto i fluidi della rigenerazione causavano notevoli variazioni di pH, impedendo di fatto una corretta regolazione nella fase di correzione. Per mitigare questo fenomeno si è sfruttato uno step intermedio di acidificazione mirato a questa specifica corrente. In questo modo l'alcalinità viene di fatto gestita attraverso due correzioni di pH successive e gli effetti sul pH finale sono notevolmente limitati.
- **Valvola automatica per regolazione NaOH verso EL8101:** Nel caso in cui il pH dei fluidi contenuti nel serbatoio EL8101 sia fortemente acido, esso viene regolato con NaOH 23% in peso. La portata di soda caustica verso tale serbatoio veniva gestita andando ad agire su una valvola manuale, che veniva aperta e regolata in caso di pH acido. Oltre a trattarsi di una manovra manuale e quindi inadatta allo scopo di effettuare una regolazione, la linea NaOH 23%, avendo un diametro troppo elevato rispetto alle portate di soda caustica necessarie al processo, rende la regolazione manuale ancora più difficile. Per migliorare la gestione di questo aspetto, è stata installata una valvola automatica che viene ora gestita con una regolazione di pH.

### 4. Situazione post-modifiche

A seguito dell'implementazione delle modifiche descritte nella Sezione 3, si sono riscontrati sensibili miglioramenti nella gestione del pH. In Figura 2 è riportato lo stesso grafico che si trova in Figura 1, ma per il periodo 01/01/2022 - 01/06/2022, a seguito delle modifiche e successive ottimizzazioni. Dal grafico risulta evidente che i picchi sono notevolmente diminuiti sia in termini di numero, sia in termini di entità.

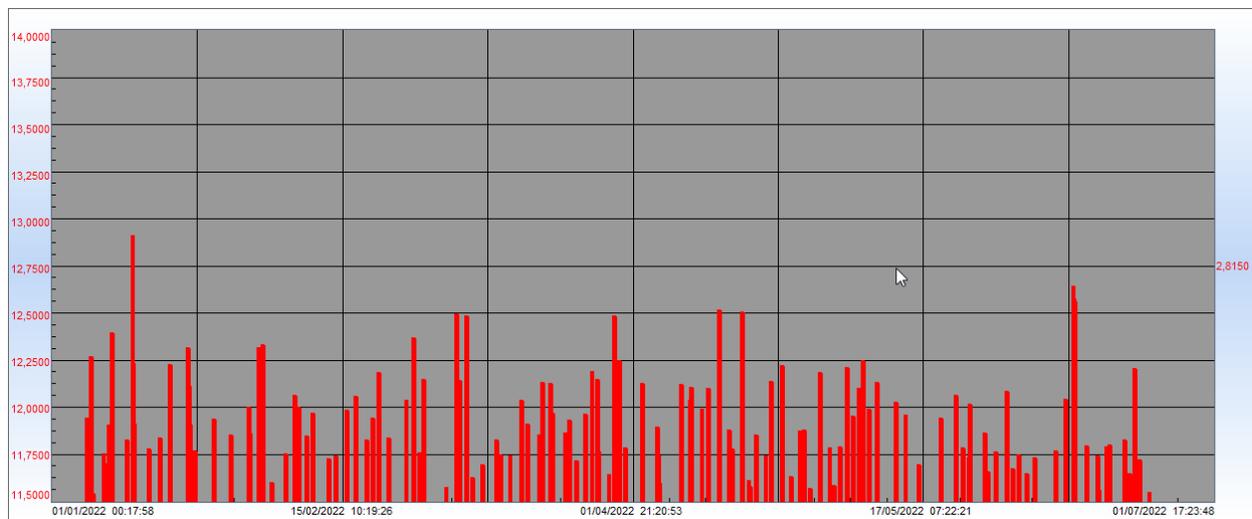


Figura 2: Andamento del pH degli effluenti in uscita INOVYN per il periodo 01/01/2022 – 01/06/2022

## 5. Conclusioni

Le modifiche effettuate da INOVYN Produzione Italia S.p.A. durante i primi mesi dell'anno 2020 e le successive ottimizzazioni fatte sulle regolazioni hanno portato a una riduzione del campo di variazione del pH degli effluenti liquidi in uscita dall'Unità Produttiva Elettrolisi. Questo miglioramento ha comportato una mitigazione significativa degli effetti del carattere eccessivamente alcalino di questi fluidi, che ha causato in passato problemi nella gestione del pH alla Confluenza. Infatti, riducendo notevolmente i periodi con eventi di pH elevato del Fosso Lupaio, è possibile prevedere meglio l'andamento del pH allo Scarico Finale, consentendone una gestione più regolare.

## **SOLVAY CHIMICA ITALIA & INOVYN PRODUZIONE ITALIA**

Le due società oltre a lavorare in maniera indipendente sui propri processi nell'ottica di una migliore regolazione del pH dello scarico finale costantemente collaborano per ottimizzare le interfacce. In particolare le due Società hanno lavorato e stanno lavorando sull'operatività comune per la gestione del pH dello scarico finale SF secondo quanto stabilito dalla procedura d'interfaccia INT 025 A integrata nei Manuali dei sistemi di Gestione delle due Società (in Allegato 1).

Di seguito si riporta per comodità di lettura quanto descritto nella suddetta procedura

### *Premessa*

Lo scarico finale SF del sito Solvay, regolamentato nell'autorizzazione integrata ambientale DM 0000038 del 20 Gennaio 2022 e decreti successivi, è costituito dalle seguenti tipologie di effluenti:

- Acque di processo, di raffreddamento, meteoriche e domestiche della società Solvay Chimica Italia S.p.A.;
- Acque di processo, di raffreddamento, meteoriche e domestiche della società Inovyn Produzione Italia S.p.A.;

Lo scarico finale è originato dai flussi provenienti da due canali, i cosiddetti "fosso Bianco" e "fosso Lupaio". A valle del punto di unione tra questi due canali e del punto di campionamento dello scarico finale SF, vi sono altri scarichi. Lato sud del canale vi sono rispettivamente gli scarichi:

- Della centrale termoelettrica (Roselectra) della società Engie Produzione S.p.A.;
- Della centrale termoelettrica (ex-Rosen) della società Cogeneration Rosignano S.p.A. (di cui la società Solvay Chimica Italia S.p.A. è il "Gestore")
- Della società Ineos Manufacturing Italia S.p.A., relativamente alle acque di processo e di raffreddamento;

E lato nord del canale vi sono gli scarichi:

- Del troppo pieno della fognatura pubblica della società A.S.A. S.p.A.;
- Della società Maricoltura di Rosignano Solvay s.r.l. - Produzioni Ittiche.

Uno schema dettagliato degli effluenti, nella sua versione più recente, è riportato in allegato al presente documento.

Questa procedura definisce le modalità reciproche d'intervento delle società "Solvay" e "Inovyn" al fine del rispetto del valore limite del parametro "pH" allo scarico finale SF.

### *Situazione operativa*

Il pH alla confluenza è misurato nel canale a valle dell'unione di due canali fosso Bianco e fosso Lupaio e prima dell'immissione nel canale di flussi di altre Società.

Tale pH è influenzato essenzialmente dai flussi riguardanti le acque di processo delle Unità Produttive.

Analizzando singolarmente gli effluenti di processo di ciascuna Unità Produttiva, si ha:

- L'effluente di processo dell'Unità Produttiva Sodiera e Cloruro di Calcio (Solvay) (con pH basico), che si immette nel fosso Bianco;
- L'effluente di processo dell'Unità Produttiva Clorometani (Inovyn) (con pH variabile, prevalentemente basico), che, attraverso un collettore di acque reflue trattate (CART), si immette nel fosso Lupaio;
- L'effluente di processo dell'Unità Produttiva Elettrolisi (Inovyn) (con pH variabile), che, mediante il suddetto CART, si immette nel fosso Lupaio;
- L'effluente di processo dell'impianto di produzione di acqua ossigenata tecnica e dell'acido peracetico (Solvay) (con pH acido), che, sempre attraverso il CART, si immette nel fosso Lupaio;
- L'effluente di processo dell'impianto di produzione dell'acqua ossigenata con purezza di grado elettronico (Solvay) (con pH basico), che si immette nel canale "fosso Nuovo" il quale poi, dopo un breve tratto, confluisce nel fosso Lupaio;

Alla luce delle caratteristiche chimiche di questi effluenti e della loro portata relativa, è necessaria la regolazione del pH mediante un'introduzione correttiva e controllata di acido cloridrico. Tale dosaggio è gestito dalla sala controllo dell'impianto produttivo Sodiera, in quanto ivi localizzato.

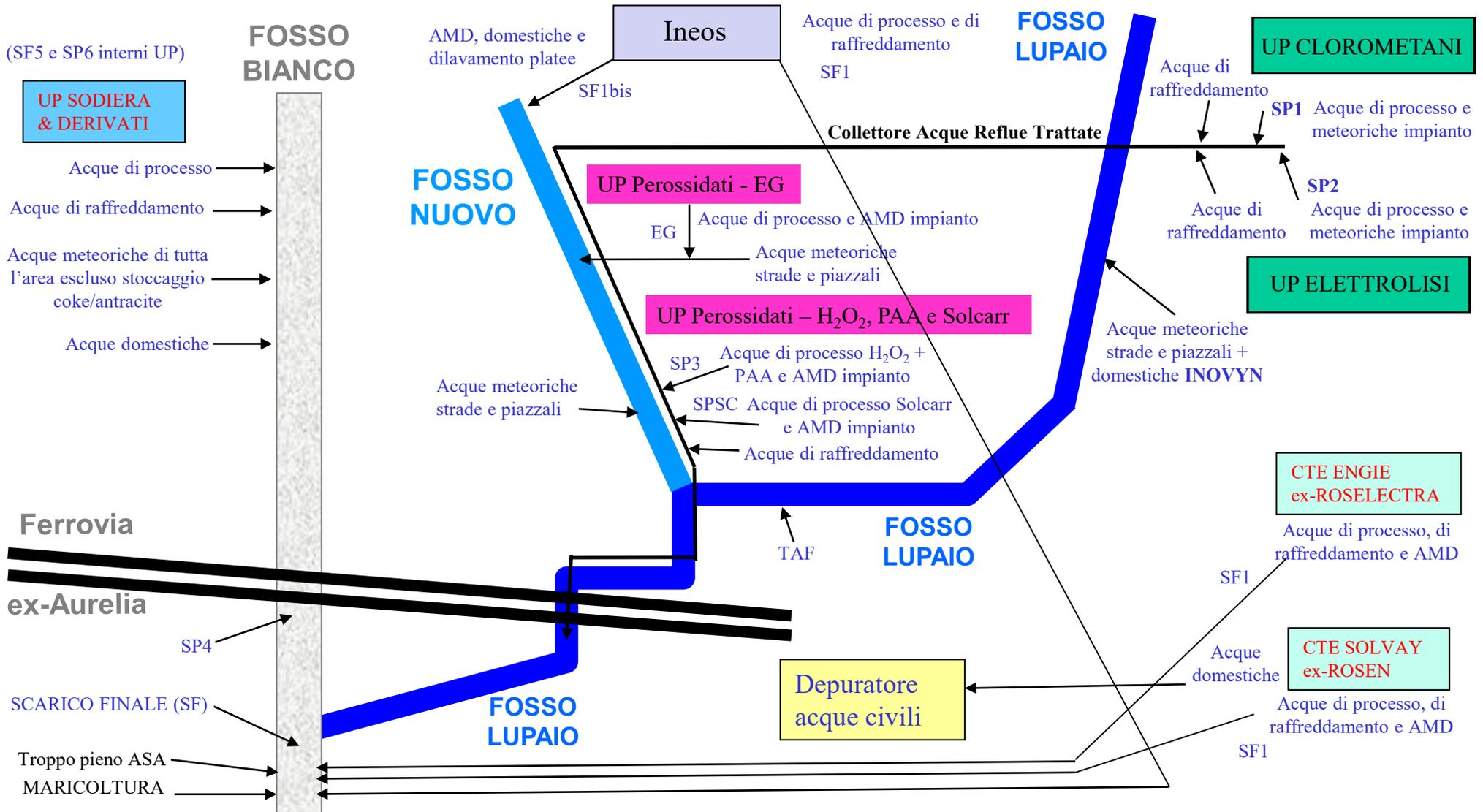
Premettendo che gli effluenti degli impianti di produzione dell'acqua ossigenata (entrambi i tipi) e dell'acido peracetico forniscono un debole contributo al pH dello scarico finale SF in ragione delle loro relative basse portate, data la distanza tra i vari punti di scarico delle acque di processo della società Inovyn (i "piè d'impianto"), al fine di ottimizzare la regolazione sopra descritta e velocizzare la risposta del sistema, oltre alla comunicazione telefonica tra le diverse sale controllo per anticipare eventuali manovre specifiche ed eccezionali, è presente un allarme automatico su DCS Sodiera che preavvisa la presenza di uno scarico a portata e pH elevati da parte del settore Inovyn.

Tale allarme è basato sulla contemporaneità di due condizioni: massimo pH uscita UP Elettrolisi (> 11.5 unità pH) ed elevata portata degli effluenti dell'UP Elettrolisi (> 40 m<sup>3</sup>/h).

Per evitare falsi allarmi è stata prevista anche una temporizzazione di 10 minuti.

Quando questo allarme si attiva, i tecnici di sala controllo Sodiera, sulla base dei valori del pH dello scarico finale e dei propri assetti impiantistici, procedono ad adeguare il dosaggio dell'acido per anticipare/compensare la variazione in arrivo (nota: questa manovra non può essere automatizzata in quanto gli assetti impiantistici del sito risultano estremamente complessi e fortemente variabili; pertanto è necessario, di volta in volta, l'effettuazione di una valutazione specifica da parte del personale tecnico presente nella sala controllo Sodiera).

# SCHEMA EFFLUENTI PARCO INDUSTRIALE – SOCIETÀ IN AIA STATALE



MARE