

Preparato per
Solvay Chimica Italia S.p.A

Data
Settembre, 2022

Preparato da
Ramboll Italy
Ufficio di Milano

Numero di Progetto
330000959

RELAZIONE DI RIFERIMENTO AI SENSI DEL D.M. 95/2019 SOCIETÀ SOLVAY CHIMICA ITALIA S.P.A. – STABILIMENTO DI ROSIGNANO MARITTIMO (LI)

N. Progetto **330000959**
Versione **FINALE**
Modello **MSGI 11a Ed. 03 Rev. 03**
Redatto **Mara Moggia**
Verificato **Matteo Avogadri**
Approvato **Aldo Trezzi**

Redatto:

Controllato:

Approvato:

Ramboll eroga i propri servizi secondo gli standard operativi del proprio Sistema di Gestione Integrato Qualità, Ambiente e Sicurezza, in conformità a quanto previsto dalle norme UNI EN ISO 9001:2015, UNI EN ISO 14001:2015 e OHSAS 18001:2007. Bureau Veritas Certification Holding SAS ha certificato il sistema QHSE italiano in conformità ai requisiti del Gruppo Ramboll (Certificazione Multisito).

Questo report è stato preparato da Ramboll secondo le modalità concordate con il Cliente, ed esercitando il proprio giudizio professionale sulla base delle conoscenze disponibili, utilizzando personale di adeguata competenza, prestando la massima cura e l'attenzione possibili in funzione delle risorse umane e finanziarie allocate al progetto.

Il quadro di riferimento per la redazione del presente documento è definito al momento e alle condizioni in cui il servizio è fornito e pertanto non potrà essere valutato secondo standard applicabili in momenti successivi. Le stime dei costi, le raccomandazioni e le opinioni presentate in questo rapporto sono fornite sulla base della nostra esperienza e del nostro giudizio professionale e non costituiscono garanzie e/o certificazioni. Ramboll non fornisce altre garanzie, esplicite o implicite, rispetto ai propri servizi.

Questo rapporto è destinato ad uso esclusivo di Solvay Chimica Italia S.p.A., Ramboll non si assume responsabilità alcuna nei confronti di terzi a cui venga consegnato, in tutto o in parte, questo rapporto, ad esclusione dei casi in cui la diffusione a terzi sia stata preliminarmente concordata formalmente con Ramboll.

I terzi sopra citati che utilizzino per qualsivoglia scopo i contenuti di questo rapporto lo fanno a loro esclusivo rischio e pericolo.

Ramboll non si assume alcuna responsabilità nei confronti del Cliente e nei confronti di terzi in relazione a qualsiasi elemento non incluso nello scopo del lavoro preventivamente concordato con il Cliente stesso.

INDICE

1.	INTRODUZIONE E SCOPO DEL LAVORO	5
2.	RIFERIMENTI NORMATIVI E DOCUMENTALI	7
2.1	Riferimenti normativi e modalità d'esecuzione dello studio	7
2.2	Documentazione di riferimento	9
3.	CARATTERISTICHE DELL'INSTALLAZIONE IPCC	11
3.1	Descrizione delle unità produttive	11
3.1.1	<i>Unità produttiva Sodiera e Derivati</i>	11
3.1.1.1	<i>Sodiera</i>	12
3.1.1.2	<i>Derivati (Bicarbonato di Sodio raffinato e Cloruro di Clacio) e servizi generali</i>	15
3.1.2	Unità produttiva Perossidati	22
3.1.2.1	<i>Produzione Acqua Ossigenata (H₂O₂)</i>	22
3.1.2.2	<i>Produzione Acqua Ossigenata ultrapura di grado elettronico</i>	25
3.1.2.3	<i>Produzione Percarbonato di Sodio (PCS)</i>	26
3.1.2.4	<i>Produzione di Acido Peracetico (PAA)</i>	26
3.2	Descrizione delle attività pregresse	27
4.	SINTESI DELLE CARATTERISTICHE GEOLOGICHE ED IDROGEOLOGICHE DELL'AREA DELL'IMPIANTO IPPC	29
4.1	Unità Idrogeologica Funzionale 1 (UIF1)	29
4.1.1	<i>Geologia</i>	29
4.1.2	<i>Idrogeologia</i>	30
4.2	Unità Idrogeologica Funzionale 2 (UIF2)	31
4.2.1	<i>Geologia</i>	31
4.2.2	<i>Idrogeologia</i>	31
5.	SINTESI DELLA VERIFICA DI SUSSISTENZA DELL'OBBLIGO DI PRESENTAZIONE DELLE RELAZIONE DI RIFERIMENTO	32
5.1	Identificazione delle sostanze pericolose potenzialmente pertinenti usate, prodotte o rilasciate	32
5.2	Identificazione delle sostanze pericolose pertinenti	35
6.	INDAGINI PER L'ACCERTAMENTO DELLO STATO QUALITATIVO ATTUALE DELLE MATRICI AMBIENTALI	36
6.1	Attività di indagine	37
6.1.1	<i>Saggi di scavo</i>	37
6.2	Campionamento matrici ambientali	37
6.2.1	<i>Campionamento terreni</i>	37
6.2.2	<i>Campionamento acque</i>	38
6.3	Protocollo analitico	39
6.3.1	<i>Profilo analitico ricercato sui campioni di terreno</i>	39
6.3.2	<i>Profilo analitico ricercato nei campioni di acque sotterranee</i>	41
7.	RISULTATI DELLE INDAGINI CONDOTTE	42
7.1	Ricostruzione lito-stratigrafica a scala locale	42
7.2	Risultati analitici sui campioni di terreno	42
7.3	Risultati analitici sui campioni di acque sotterranee	42
8.	INTERVENTI IN ATTO PRESSO L'UNITÀ IDROGEOLOGICA FUNZIONALE 1 E 2	44
9.	CONCLUSIONI	45

TABELLE NEL TESTO

Tabella 1	Classi, Indicazioni di pericolo e relative soglie riportate nella Tabella 1 dell'Allegato 1 del D.M. 95/2019
Tabella 2	Elenco e caratteristiche delle sostanze pericolose potenzialmente pertinenti utilizzate/prodotte dall'UP Sodiera e Derivati
Tabella 3	Elenco e caratteristiche delle sostanze pericolose potenzialmente pertinenti utilizzate/prodotte dall'UP Perossidati
Tabella 4	Protocollo analitico applicato al CENTRO di PERICOLO dell'UP Sodiera
Tabella 5	Protocollo analitico applicato ai diversi CENTRI di PERICOLO dell'UP Perossidati
Tabella 6	Protocollo analitico applicato al CENTRO DI PERICOLO dell'UP Sodiera (acque sotterranee)
Tabella 7	Protocollo analitico applicato ai diversi CENTRI DI PERICOLO dell'UP Perossidati (acque sotterranee)

FIGURE NEL TESTO

Figura 1	Ubicazione dello stabilimento e delle Unità Produttive di interesse
Figura 2	Schema a blocchi del processo produttivo della Sodiera
Figura 3	Schema a blocchi del dell'impianto BIR Tradizionale
Figura 4	Schema a blocchi dell'impianto BIR EOLO
Figura 5	Schema a blocchi del processo produttivo del Cloruro di Calcio e Servizi Generali
Figura 6	Schema a blocchi del processo produttivo dell'Acqua Ossigenata
Figura 7	Schema a blocchi del processo produttivo dell'Acido Peracetico
Figura 8	Carta geologica regionale e ubicazione del sito in esame (sito web Regione Toscana)

Figura 9 Ubicazione dei “Centri di pericolo” e delle indagini ambientali eseguiti nell’area dell’UP Sodiera

Figura 10 Ubicazione dei “Centri di pericolo” e delle indagini ambientali eseguiti nell’area dell’UP Perossidati

FIGURE

Figura 1 Aree di stoccaggio e/o movimentazione delle sostanze di interesse dell'Unità Produttiva Sodiera e Derivati

Figura 2 Aree di stoccaggio e/o movimentazione delle sostanze di interesse dell'Unità Produttiva Perossidati

ALLEGATI

Allegato 1 Elenco delle sostanze e miscele pericolose usate o prodotte nelle diverse Unità Produttive

Allegato 2 Carta isofreatica dell’acquifero superficiale, campagna di gennaio 2022 (Aquale, 2022)

Allegato 3 Stratigrafie delle indagini realizzate

Allegato 4 Risultati analitici dei terreni dell’UP Sodiera

Allegato 5 Risultati analitici dei terreni dell’UP Perossidati

Allegato 6 Risultati analitici dei monitoraggi idrochimici delle acque sotterranee della UIF1 e UIF2

Allegato 7 Rapporti di prova dei risultati analitici

1. INTRODUZIONE E SCOPO DEL LAVORO

All'interno dello stabilimento chimico di Rosignano Marittimo (LI) sono presente le seguenti Unità produttive:

1. Sodiera e Derivati;
2. Polietilene;
3. Clorometani;
4. Elettrolisi;
5. Perossidati.

L'unità produttiva "Polietilene", gestita dalla Società INEOS Manufacturing Italia S.p.A., ha ottenuto l'Autorizzazione Integrata Ambientale (nel seguito AIA) da parte del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (di seguito MATTM) con Decreto n. 896 del 30/11/2010.

Per le unità produttive "Clorometani", "Elettrolisi" e "Perossidati", la società Solvay Chimica Italia S.p.A. ha ottenuto l'AIA da parte del MATTM con Decreto n. 496 del 06/08/2010, mentre l'AIA relativa all'unità produttiva denominata "Sodiera e Derivati" è stata rilasciata alla stessa società dalla Provincia di Livorno con Atto Dirigenziale n. 271 del 30/10/2007.

Con l'accordo sottoscritto in data 28/09/2012, il MATTM, la Provincia di Livorno e la società Solvay chimica Italia S.p.A. hanno deciso l'unificazione dei procedimenti di AIA di competenza statale e provinciale per l'esercizio dello stabilimento. Il processo di unificazione è stato concluso in data 7 Agosto 2015 con il Decreto del MATTM n. 177, il quale ha conferito il rinnovo dell'AIA per l'esercizio dell'impianto ubicato nel Comune di Rosignano Marittimo alle società Solvay Chimica Italia S.p.A., per le Unità Produttive "Sodiera e Derivati" e "Perossidati" (nel seguito anche indicati come UP Sodiera e UP Perossidati), ed INOVYN Produzione Italia S.p.A. (nel seguito INOVYN), per le unità produttive "Clorometani" ed "Elettrolisi" (di proprietà dal 1 Luglio 2015).

La suddetta AIA è stata oggetto di riesame complessivo nel periodo 2019÷2021. Il procedimento di valutazione si è concluso positivamente con l'emanazione da parte del MiTE del decreto n. 38 del 20 gennaio 2022 che rinnova l'autorizzazione di Solvay ed INOVYN all'esercizio degli impianti di cui sono gestori all'interno del sito di Rosignano Marittimo (LI) per 12 anni dalla data di pubblicazione dell'avviso di cui all'articolo 9, comma 5 del D.Lgs. n. 152/2006 (08/02/2022).

Con riferimento alla tematica della Relazione di Riferimento (RdR), nel gennaio 2015 è entrato in vigore il Decreto del MATTM n. 272 del 13 novembre 2014, che stabiliva le modalità per la redazione della RdR di cui all'art. 5 comma 1, lettera v-bis del D. Lgs. 152/06 e ss.mm.ii. e prevedeva all'art. 3 che, nel caso di impianti IPPC elencati nell'Allegato XII alla Parte II del D. Lgs. 152/06 e ss.mm.ii., il gestore presentasse la RdR all'Autorità competente.

Il 20 novembre 2017 il TAR del Lazio, con sentenza n. 11452, a causa del mancato rispetto dell'iter procedurale prescritto per la sua adozione, ha annullato il D.M. 272/2014. Tale riconosciuta illegittimità riguarda anche *"ogni altro atto preordinato, conseguente o comunque connesso"*; pertanto, ogni attività inerente tale decreto è stata sospesa, in attesa di ulteriori indicazioni normative.

In data 10 settembre 2019 è entrato in vigore il Decreto del MATTM n. 95, che sostituisce il precedente D.M. 272/2014.

Il nuovo D.M. 95/2019 riprende sostanzialmente le indicazioni del precedente D.M. 272/2014 per quanto concerne i criteri di individuazione delle sostanze pertinenti e la verifica della sussistenza dell'obbligo della RdR, fornendo indicazioni aggiuntive relativamente ai criteri per la caratterizzazione delle matrici ambientali.

In particolare, l'art. 3 comma 1 del D.M. 95/2019 indica che vige l'obbligo di presentazione della relazione di riferimento per i gestori di:

- a) impianti elencati nell'Allegato XII, alla parte seconda del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, ai punti 1, 3, 4 e 5;
- b) impianti di cui al punto 2 dell'allegato XII, alla parte seconda, del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, ove tali impianti siano alimentati anche solo parzialmente, da combustibili diversi dal gas naturale;
- c) installazioni per le quali è verificata la sussistenza dell'obbligo di presentazione della relazione di riferimento ai sensi dell'art. 4.

Conseguentemente Solvay, essendo gestore di impianti che non ricadono all'interno delle categorie indicate alle lettere a) e b) del comma 1 dell'art. 3 del D.M. 95/2019, ha incaricato Ramboll Italy S.r.l. (nel seguito Ramboll) di valutare la sussistenza dell'obbligo di presentazione della Relazione di Riferimento per le Unità Produttive "Sodiera e Derivati" e "Perossidati".

Le valutazioni condotte da Ramboll, illustrate nel documento "*Relazione di Valutazione della Sussistenza dell'Obbligo di Presentazione della Relazione di Riferimento ai sensi del D.M. 95/2019. Società Solvay Chimica Italia S.p.A. – Stabilimento di Rosignano Marittimo (LI)*" (Ramboll, maggio 2022), hanno permesso di verificare la sussistenza dell'obbligo di presentazione della Relazione di Riferimento.

Di conseguenza Solvay, ai sensi dell'art. 3 del D.M. 95/2019, ha predisposto il presente documento, che costituisce la Relazione di Riferimento (RdR) per le proprie attività IPPC condotte presso i diversi impianti all'interno dello stabilimento di Rosignano, comprensiva di una sintesi dei risultati della RVSO di presentazione della RdR condotta e già condivisa con le autorità competenti.

La RdR è stata elaborata nel rispetto di quanto indicato dall'Articolo 5 e nell'Allegato 2 al D.M. 95/2019 ed è così strutturata:

- nel **Capitolo 2** si riportano i riferimenti normativi del D.M. 95/2019 che ne regolano la predisposizione e l'elenco dei documenti consultati;
- nel **Capitolo 3** si riporta la descrizione dell'installazione IPPC ai fini della procedura di verifica in oggetto;
- nel **Capitolo 4** sono descritte le caratteristiche geologiche ed idrogeologiche del sito con particolare riferimento alle Unità Idrogeologiche Funzionale 1¹ e 2 (ove sono ubicate le unità produttive);
- nel **Capitolo 5** è riportata la sintesi dei risultati della RVSO di presentazione della RdR;
- nel **Capitolo 6** si riporta il piano d'indagine ambientale definito per le sostanze pertinenti identificate;
- nel **Capitolo 7** viene descritto lo stato qualitativo delle matrici ambientali terreni e acque sotterranee dell'area con riferimento alle sostanze pertinenti sulla base delle indagini condotte e dei risultati dei monitoraggi periodici pregressi a disposizione;
- nel **Capitolo 8** si riporta una sintesi degli interventi in atto presso le Unità Idrogeologiche Funzionali 1 e 2;
- nel **Capitolo 9** si riportano le conclusioni della procedura di cui all'Allegato 2 del D.M. 95/2019 applicata per l'installazione IPPC in esame.

¹ Il sito industriale di Rosignano Marittimo è suddiviso in quattro aree distinte denominate Unità Idrogeologiche Funzionali 1, 2, 3, e 4.

2. RIFERIMENTI NORMATIVI E DOCUMENTALI

2.1 Riferimenti normativi e modalità d'esecuzione dello studio

Fuori dai casi in cui la presentazione della relazione di riferimento è obbligatoria ai sensi dell'art. 3, comma 1 del D.M. 95/2019, **la sussistenza dell'obbligo di presentazione della relazione di riferimento** è verificata secondo quanto previsto dall'Articolo 4 del D.M. 95/2019 applicando la procedura di cui all'allegato 1.

Ai sensi dell'Articolo 3 del D.M. 95/2019, le installazioni per le quali è verificata la sussistenza dell'obbligo di presentazione della Relazione di Riferimento sono obbligate a presentare la Relazione di Riferimento (RdR) secondo quanto previsto all'Articolo 5 e nell'Allegato 2.

Nell'Allegato 2 al D.M. 95/2019 sono riportati i contenuti minimi della RdR necessari al fine di effettuare il *"raffronto in termini quantitativi con lo stato al momento della cessazione definitiva delle attività"* con riferimento alla presenza delle specifiche sostanze individuate come pericolose pertinenti, all'esito della procedura di cui all'Allegato 1.

I già menzionati contenuti minimi riguardano:

1. *uso e destinazione d'uso attuali del sito;*
2. *destinazioni d'uso future del sito se diverse dall'attuale;*
3. *descrizione delle attività pregresse svolte all'interno del sito;*
4. *informazioni generali riguardanti il contesto geologico e idrogeologico del sito;*
5. *identificazione e delimitazione cartografica delle zone in cui, sulla base della struttura e dell'organizzazione dell'installazione, vi è una elevata probabilità che sostanze pericolose entrino in contatto con suolo o acque sotterranee ("centri di pericolo");*
6. *misurazioni, non anteriori di oltre 24 mesi a decorrere dalla presentazione della relazione di riferimento, effettuate sul suolo e sulle acque sotterranee sufficienti a caratterizzare lo stato attuale del sito in relazione alla presenza delle sostanze pericolose pertinenti;*
7. *illustrazione dettagliata delle modalità con cui sono effettuate le misurazioni sulle sostanze pericolose pertinenti, descrivendo in particolare la strategia di campionamento, l'ubicazione dei punti di campionamento, i metodi di campionamento e di analisi applicati, le analisi effettuate;*
8. *descrizione dello stato attuale di qualità del suolo e delle acque sotterranee, con specifico riferimento alla presenza delle sostanze pericolose pertinenti, e dei criteri utilizzati per determinare tale stato a partire dalle misurazioni effettuate;*
9. *eventuali ulteriori misurazioni disponibili sull'area di interesse effettuate sul suolo e sulle acque sotterranee, specificando in proposito il set analitico delle indagini, le matrici indagate, la strategia di campionamento, l'ubicazione dei punti di indagine, i risultati della caratterizzazione chimico-fisica effettuata per suoli e acque sotterranee;*
10. *eventuali informazioni in merito allo stato di qualità del suolo e delle acque sotterranee, con riferimento alla presenza di ulteriori sostanze pericolose, evidenziando se la presenza di tali sostanze sia attribuibile alla attività pregressa nell'installazione o comunque ad attività condotte in passato nel sito;*
11. *eventuali iniziative già intraprese o da intraprendere, con particolare riferimento alle sostanze pericolose pertinenti, in esito ai risultati delle misurazioni disponibili (ad esempio: indagini integrative, analisi di rischio, messa in sicurezza permanente, messa in sicurezza operativa, ecc...).*

Al fine di selezionare le sostanze pericolose potenzialmente pertinenti da valutare nella RVSO, Ramboll ha eseguito, in accordo con quanto riportato in Allegato 1 del D.M. 95/2019, le seguenti fasi di lavoro:

- i. identificazione delle sostanze pericolose che vengono usate, prodotte o rilasciate (o generate quale prodotto intermedio di degradazione) dall'installazione in base alla classificazione del regolamento CE 1272/2008 (CLP);

- ii. determinazione, per ciascuna sostanza pericolosa, della massima quantità di sostanza utilizzata, prodotta, rilasciata (o generata quale prodotto intermedio di degradazione) dall'impianto alla capacità produttiva dell'anno 2019. Nel caso di più sostanze pericolose, sono state sommate le quantità delle sostanze appartenenti alla stessa classe di pericolosità di cui alla Tabella 1 (colonna 1), presenti contemporaneamente con riferimento allo scenario di esercizio più gravoso. Il valore così ottenuto per ciascuna classe di pericolosità è stato confrontato con il valore soglia della Tabella 1 (colonna 3); il superamento anche di uno solo dei predetti valore-soglia comporta l'obbligo di eseguire la terza fase della procedura per le sostanze pericolose che hanno concorso al raggiungimento della rispettiva soglia;
- iii. per ciascuna sostanza che ha determinato o concorso a determinare il superamento delle soglie riportate in Tabella 1 (colonna 3), è stata effettuata una valutazione in merito alla possibilità di impatto sulle matrici ambientali terreno e acque sotterranee, considerando:
- le proprietà chimico fisiche delle sostanze potenzialmente pertinenti (ad esempio, la persistenza, la solubilità, la degradabilità, la pressione di vapore);
 - le caratteristiche geologiche ed idrogeologiche dell'area dell'installazione IPPC (ad esempio, la granulometria dello strato insaturo, la presenza di strati impermeabili e la soggiacenza della falda);
 - le misure di gestione delle sostanze pericolose potenzialmente pertinenti (misure di contenimento, prevenzione degli incidenti, modalità di movimentazione e stoccaggio, pipelines, ecc.) a protezione dei terreni e delle acque sotterranee;
 - la verifica di quanto riportato al punto precedente mediante visita in sito da parte dei consulenti Ramboll.

Tabella 1 – Classi, Indicazioni di pericolo e relative soglie riportate nella Tabella 1 dell'Allegato 1 del D.M. 95/2019

Classe*	Indicazione di pericolo (regolamento CE n. 1272/2008)	Soglia [kg/anno o dm³/anno]
1	H350, H350(i), H351, H340, H341	≥ 10
2	H300, H304, H310, H330, H360(d), H360(f), H361(d), H361(f), H361(fd), H400, H410, H411 R54, R55, R56, R57	≥ 100
3	H301, H311, H331, H370, H371, H372	≥ 1000
4	H302, H312, H332, H412, H413 R58	≥ 10000
<p>*</p> <p>1. Sostanze cancerogene e/o mutagene (accertate o sospette)</p> <p>2. Sostanze letali, sostanze pericolose per la fertilità o per il feto, sostanze tossiche per l'ambiente</p> <p>3. Sostanze tossiche per l'uomo</p> <p>4. Sostanze pericolose per l'uomo o per l'ambiente</p>		

2.2 Documentazione di riferimento

Le informazioni utilizzate per la redazione della RdR sono state desunte dai seguenti documenti:

- Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152, e successive modificazioni, recante *"Norme in materia ambientale"*, pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 88 del 14 aprile 2006;
- *"Piano di Caratterizzazione Ambientale dell'Unità Idrogeologica Funzionale 1"* (Ambiente, settembre 2007);
- Atto Dirigenziale di Autorizzazione Integrata Ambientale – Piano di Monitoraggio e controllo U.P. Sodiera, emesso dalla Provincia di Livorno il 30 ottobre 2007 (n. 271);
- Regolamento (CE) n.1272/2008, pubblicato nella Gazzetta Ufficiale dell'Unione europea L 353/1 del 31 dicembre 2008, relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele;
- *"Piano di Caratterizzazione Ambientale dell'Unità Idrogeologica Funzionale 2"* (Ambiente, giugno 2010);
- *Autorizzazione Integrata Ambientale per l'esercizio dell'impianto chimico della società Solvay Chimica Italia S.p.A. sito di Rosignano Marittimo, trasmessa dal Ministero dell'Ambiente e della tutela del Territorio e del Mare il 6 agosto 2010;*
- *Piano di Monitoraggio e Controllo (PMC), costituente parte integrante dell'AIA, predisposto da ISPRA e trasmesso dal Ministero dell'Ambiente e della tutela del Territorio e del Mare il 6 agosto 2010;*
- *"Procedure di gestione delle emergenze di stabilimento"* (Solvay Chimica Italia S.p.A., luglio 2012);
- *"Relazione tecnica dei Processi Produttivi"* (Solvay Chimica Italia S.p.A., gennaio 2013);
- *"Modifica non sostanziale di Autorizzazione Integrata Ambientale, nuova linea di produzione di acido peracetico"* (Ambiente, giugno 2014);
- *"UP Sodiera: procedura per collegamento autocisterna NH₃ in soluzione e scarico Ris. NH₄OH"* (Solvay Chimica Italia S.p.A., ottobre 2014);
- *"UP Sodiera: procedura per additivazione Acqua ossigenata (35%)"* (Solvay Chimica Italia S.p.A., ottobre 2014);
- *"Comunicazione Annuale 2014 – Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA) (rif. Decreto DVA-DEC-2010-0000496 del 06/08/2010)"* (Solvay, aprile 2015);
- Parere istruttorio conclusivo della domanda di AIA presentata da Solvay Chimica Italia S.p.A. – Stabilimento di Rosignano Marittimo (LI), trasmesso dal Ministero dell'Ambiente e della tutela del Territorio e del Mare, Commissione istruttoria per l'autorizzazione integrata ambientale – IPCC, il 30 aprile 2015;
- Riesame, con valenza di rinnovo, dell'Autorizzazione Integrata Ambientale per l'esercizio dell'impianto chimico della società Solvay Chimica Italia S.p.A. e della società INOVYN Produzione Italia S.r.l. ubicato nel comune di Rosignano Marittimo (LI), trasmesso dal Ministero dell'Ambiente e della tutela del Territorio e del Mare il 10 agosto 2015;
- *"Procedure di gestione (manipolazione e movimentazione) delle sostanze pericolose Solvay"* (settembre 2015);
- *"Procedura di manipolazione dei chemicals impiegati per l'additivazione"* (Nalco, novembre 2015);
- *"Progetto di Messa In Sicurezza Operativa dei terreni insaturi dell'area UIF1 - Stabilimento Solvay Di Rosignano Marittimo (LI)"* (Ramboll Italy, luglio 2017);
- *"Messa in sicurezza operativa dei terreni insaturi dell'area UIF1 - Relazione di fine lavori"* (Ramboll Italy, aprile 2019);

- *"Analisi di Rischio sito specifica per le acque sotterranee ai sensi del D. Lgs. 152/06 e s.m.i. – Aggiornamento di giugno 2019"* (Ramboll Italy, giugno 2019);
- Decreto Ministeriale 95 del 15 aprile 2019, recante le "Modalità per la redazione della relazione di riferimento di cui all'articolo 5, comma 1, lettera v-bis, del decreto legislativo 3 Aprile 2006, n.152", pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 199 del 26 agosto 2019;
- Schede di Sicurezza delle sostanze utilizzate all'interno dei processi;
- *"Procedura di gestione delle emergenze dell'unità produttiva Perossidati"* (Solvay, gennaio 2021);
- Aggiornamento del Parere Istruttorio Conclusivo relativo al riesame dell'AIA rilasciata alla SOLVAY CHIMICA ITALIA & INOVYN PRODUZIONE ITALIA S.p.A. – Procedimento ID 127/10032. Trasmesso dal Ministero della Transizione Ecologica, Commissione Istruttoria per l'Autorizzazione Integrata Ambientale – IPPC, 20 gennaio 2022;
- *"Relazione di Valutazione della Sussistenza dell'Obbligo di Presentazione della Relazione di Riferimento ai sensi del D.M. 95/2019. Società Solvay Chimica Italia S.p.A. – Stabilimento di Rosignano Marittimo (LI)"* (Ramboll, maggio 2022);
- Decreto n. 38 del 20 gennaio 2022 con cui il MiTE autorizza Solvay ed INOVYN all'esercizio degli impianti di cui sono gestori all'interno del sito di Rosignano Marittimo (LI) per 12 anni dalla data di pubblicazione dell'avviso di cui all'articolo 9, comma 5 del D.Lgs. n. 152/2006.

3. CARATTERISTICHE DELL'INSTALLAZIONE IPCC

Le unità produttive "Sodiera e Derivati" e "Perossidati" sono ubicate all'interno dello stabilimento chimico del Comune di Rosignano Marittimo, in Provincia di Livorno, a circa 76 km dal capoluogo di Regione, nella Piana Costiera del Fiume Fine, in prossimità dei seguenti centri abitati (**Figura 1**):

- Vada, a circa 3,5 km verso sud;
- Rosignano Solvay, a circa 0,5 km verso nord;
- Rosignano Marittimo, a circa 2,5 km verso nord-ovest.

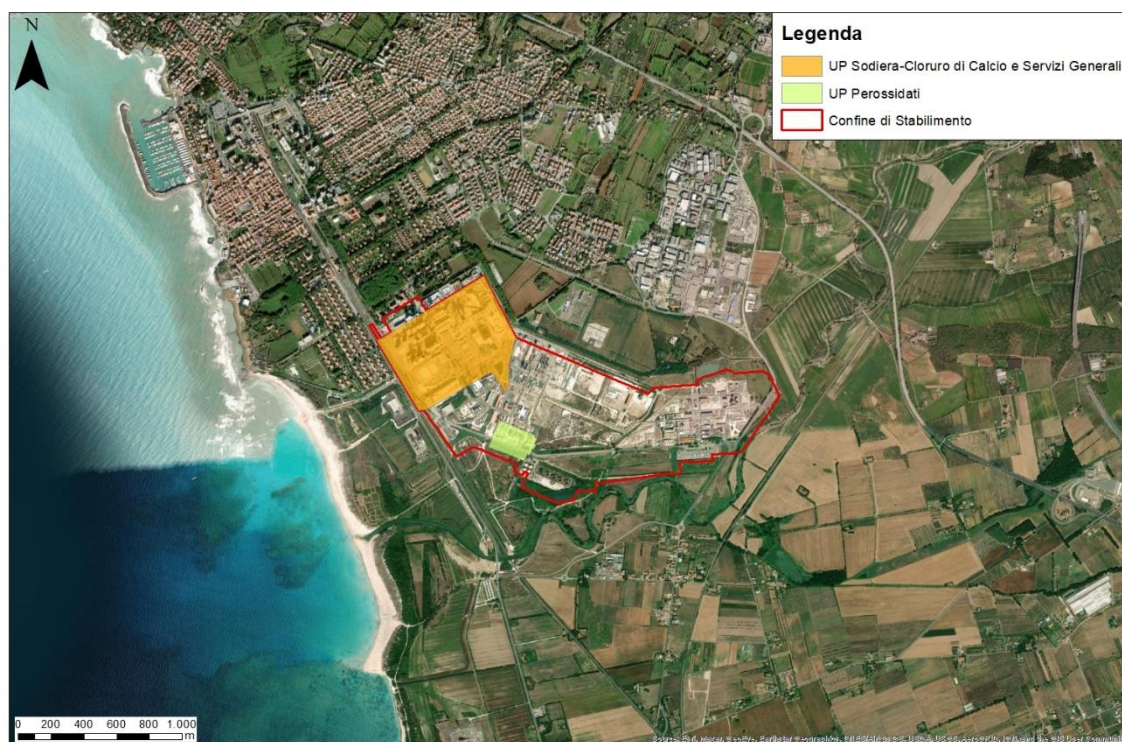


Figura 1: Ubicazione dello stabilimento e delle Unità Produttive di interesse

Nella stessa area industriale sono presenti anche altre società, quali la INEOS Manufacturing Italia S.p.A. (produzione di Polietilene), la INOVYN Produzione Italia S.p.A. (unità produttive Elettrolisi e Clorometani), la Cogeneration Rosignano S.p.A. e la ENGIE Produzione S.p.A., queste ultime due proprietarie rispettivamente delle due centrali di cogenerazione.

Il territorio comunale è altamente infrastrutturato, con la coesistenza di diversi assi viari tra cui: l'autostrada Livorno-Rosignano, la vecchia via Aurelia, la nuova Aurelia (SS.1), la via Emilia (SS. 206), la provinciale che unisce Gabbro, Castelnuovo, Misericordia, Rosignano Marittimo e Vada, le linee ferroviarie Genova-Roma e Pisa-Collesalveti-Vada.

La costa tirrenica è mediamente a circa 1,0 km in direzione Ovest.

3.1 Descrizione delle unità produttive

3.1.1 Unità produttiva Sodiera e Derivati

Questa UP costituisce il nucleo storico dello stabilimento di cui nel 1913 iniziarono i lavori di costruzione dell'impianto Sodiera, mentre nel 1915 quelli di costruzione dei forni a calce. Per tutto il '900 questa parte dello stabilimento non ha subito grosse modifiche, fin quando nel 1997 venne avviata la centrale Turbogas Rosen per la produzione di energia elettrica e vapore. Nel 2004 sono

iniziati i lavori per la costruzione di una nuova centrale Turbogas accanto a quella costruita nel 1997 ed è stato montato il nuovo Distillatore di Sodiera e la nuova linea di trasporto della soda.

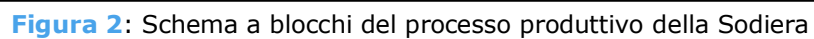
I diversi processi produttivi sono meglio dettagliati nel seguito.

3.1.1.1 Sodiera

All'interno dell'impianto Sodiera vengono svolte le seguenti attività:

- depurazione salamoia di stabilimento (depurazione salamoia e impianto di attacco acido dei fanghi);
- arrostitimento del calcare per produrre CO₂ e calce viva, successivamente disciolta in acqua a formare calce spenta, nel settore forni a calce;
- produzione di Carbonato di Sodio (Na₂CO₃);
- produzione ed erogazione Aria Compressa, Aria Strumentazione e Azoto (Impianto RIVOIRA);
- filtrazione, pompaggio ed erogazione acqua di mare.

Lo schema a blocchi del processo produttivo è riportato in **Figura 2**.



Depurazione salamoia impianto di attacco acido dei fanghi

L'impianto depurazione salamoia (ES) riceve dai sondaggi di PONTEGINORI una salamoia satura di cloruro di sodio (NaCl), contenente in soluzione certe quantità di alcuni sali che, qualora non venissero diminuite, darebbero luogo a notevoli incrostazioni negli apparecchi di Sodiera con grossi inconvenienti alla fabbricazione. L'impianto depurazione salamoia consente l'erogazione di salamoia depurata all'impianto Sodiera e all'Unità Produttiva Elettrolisi (UE).

La depurazione è effettuata mediante il processo calce-soda secondo le seguenti fasi:

- reazione della salamoia con latte di calce;
- reazione con carbonato di sodio;
- decantazione previa aggiunta di un flocculante (fecola di patate caustificata);
- concentrazione dei fanghi per recupero della salamoia.

In questo processo la salamoia viene depurata di alcuni sali indesiderati nel ciclo produttivo (in particolare gli ioni solfato, calcio e magnesio, che contribuirebbero all'incrostazione delle apparecchiature.

Forni a calce - Arrostitimento del calcare per produrre CO_2 e calce viva

Nei forni a calce avviene la trasformazione del calcare (CaCO_3) in calce (CaO) con sviluppo di anidride carbonica (CO_2). Tale reazione avviene a temperature dell'ordine di $950 - 1100^\circ\text{C}$. Le calorie necessarie per la trasformazione del calcare vengono ottenute dalla combustione del coke e/o dell'antracite. La calce viene ripresa dai forni ed inviata nelle tramogge che alimentano i dissolvitori dove è trattata con acqua per la produzione di latte di calce.

Il gas uscente dalla parte superiore dei forni viene raffreddato in scrubber lavatori ed inviato agliutilizzatori. Idratando la calce prodotta (CaO) nei forni a calce sopra descritti si ottiene il latte di calce [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]. La calce viene "spenta" all'interno dei dissolvitori. Questa reazione è altamente esotermica. Durante l'idratazione il materiale fine inerte contenuto nel calcare (solfati, silicati, argilla, composti silico-alluminati ed altro) può ritrovarsi nel latte di calce; le particelle più grossolane vengono separate mediante filtrazione, lavate e riciclate all'interno del ciclo produttivo.

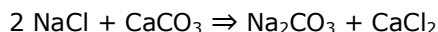
Produzione di Carbonato di Sodio (Na_2CO_3)

L'impianto Sodiera produce bicarbonato greggio, distribuito per la produzione dei prodotti finiti, quali la soda leggera (SL), la soda densa (SD) e il bicarbonato di sodio raffinato (BIR), e per impegni interni.

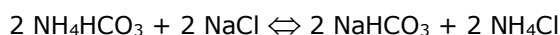
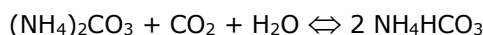
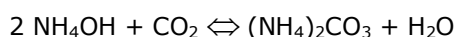
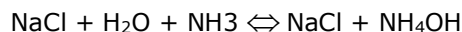
Il Carbonato di Sodio Na_2CO_3 (Soda leggera e Soda densa) viene prodotto con processo continuo all'ammoniaca secondo le seguenti fasi principali:

- Assorbimento dell'ammoniaca nella salamoia depurata;
- Precipitazione del Bicarbonato di Sodio grezzo (BiB);
- Filtrazione del Bicarbonato di Sodio;
- Calcinazione del Bicarbonato di Sodio;
- Densificazione della soda leggera;
- Recupero dell'ammoniaca – Distillazione – Scarico e Stoccaggio soluzione NH_4OH ;
- Calcinazione del calcare;
- Sala macchine – Compressione dei gas CO_2 .

Il processo Solvay, relativo alla produzione della soda, può essere riassunto nella seguente equazione teorica generale:



In pratica, però, la via diretta non risulta realizzabile ed occorre la partecipazione di altre sostanze e differenti processi per arrivare al prodotto finale. Le prime reazioni avvengono nella salamoia; inizialmente si ha l'assorbimento dell'ammoniaca NH_3 e quindi la reazione della salamoia ammoniacale con l'anidride carbonica per formare i successivi intermedi, carbonato e bicarbonato di ammonio. Proseguendo l'introduzione di anidride carbonica e raffreddando la soluzione si ottiene la precipitazione del bicarbonato di sodio e la formazione del cloruro di ammonio.

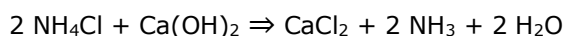


I cristalli di bicarbonato formati vengono separati, mediante filtrazione, dalle acque madri quindi si ha la decomposizione termica in carbonato di sodio, acqua e anidride carbonica.

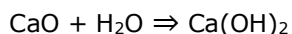


L'anidride carbonica viene recuperata nella fase di carbonatazione mentre le acque madri vengono trattate per il recupero dell'ammoniaca.

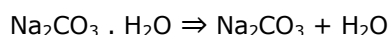
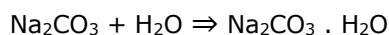
Il cloruro di ammonio filtrato reagisce con il latte di calce ed i gas vengono separati per il recupero dell'ammoniaca.



L'ammoniaca viene ricircolata nella fase di assorbimento. L'anidride carbonica e l'idrossido di calcio sono originati dalla calcinazione del calcare secondo la reazione di idratazione dell'ossido di calcio di seguito riportata:



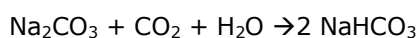
Il carbonato di sodio formato è chiamato "soda leggera" a causa della sua densità. L'operazione seguente è quella di densificazione; il prodotto finale viene chiamato "soda densa".



3.1.1.2 Derivati (Bicarbonato di Sodio raffinato e Cloruro di Calcio) e servizi generali

Produzione di Bicarbonato di Sodio raffinato (NaHCO_3)

Il principio di produzione del bicarbonato di sodio raffinato NaHCO_3 consiste nel far precipitare il bicarbonato di sodio facendo reagire una soluzione di carbonato di sodio con della CO_2 secondo la reazione:



Il bicarbonato greggio non risulta idoneo per la commercializzazione, in quanto contiene delle impurità (di cui ammoniaca e sale). Per tale motivo una nuova precipitazione di NaHCO_3 , partendo da una soluzione di carbonato, ne consente la purificazione. Per tale produzione, esistono due impianti distinti:

- l'impianto "BIR", di capacità 155 kt/anno;

- l'impianto "BIR EOLO" di capacità 110 kt/anno.

Impianto BIR tradizionale

Il procedimento è in continuo e viene realizzato con due linee di produzioni funzionanti in parallelo. La soluzione di carbonato di sodio è la soluzione in uscita dalla sezione di debicarbonatazione (DCB) proveniente dall'impianto Sodiera. Tale soluzione viene raffreddata tramite scambiatori per portarla alla corretta temperatura per la reazione, e successivamente filtrata prima dell'utilizzo nelle colonne di precipitazione, alla base delle quali viene alimentato del gas CO₂ al 40% proveniente del settore forni a calce dell'impianto Sodiera. Gli inerti del gas, nonché la parte di CO₂ non assorbita, viene emessa in aria, con l'obiettivo di riutilizzare parte della CO₂ gassosa prodotta nell'unità produttiva Sodiera, altrimenti emessa in atmosfera.

La sospensione di bicarbonato di sodio ottenuta viene inviata in un ispessitore, per avere uno slurry più denso che viene poi mandato verso una centrifuga, ottenendo il bicarbonato di sodio umido. Le acque madri vengono riciclate verso l'impianto Sodiera per il loro uso nel settore debicarbonatazione (DCB).

Il bicarbonato di sodio umido in uscita dalla centrifuga viene inviato in un essiccatore verticale ad aria calda dove l'acqua evapora. Il tempo di permanenza nell'essiccatore è molto breve (qualche secondo), mentre la temperatura è regolata al fine di evitare la reazione di calcinazione del bicarbonato in carbonato di sodio. Il bicarbonato di sodio secco si presenta sotto forma di una polvere bianca, che viene depolverizzata, vagliata e/o frantumata secondo le esigenze granulometriche di mercato. Si riporta di seguito lo schema a blocchi dell'impianto BIR tradizionale (**Figura 3**).

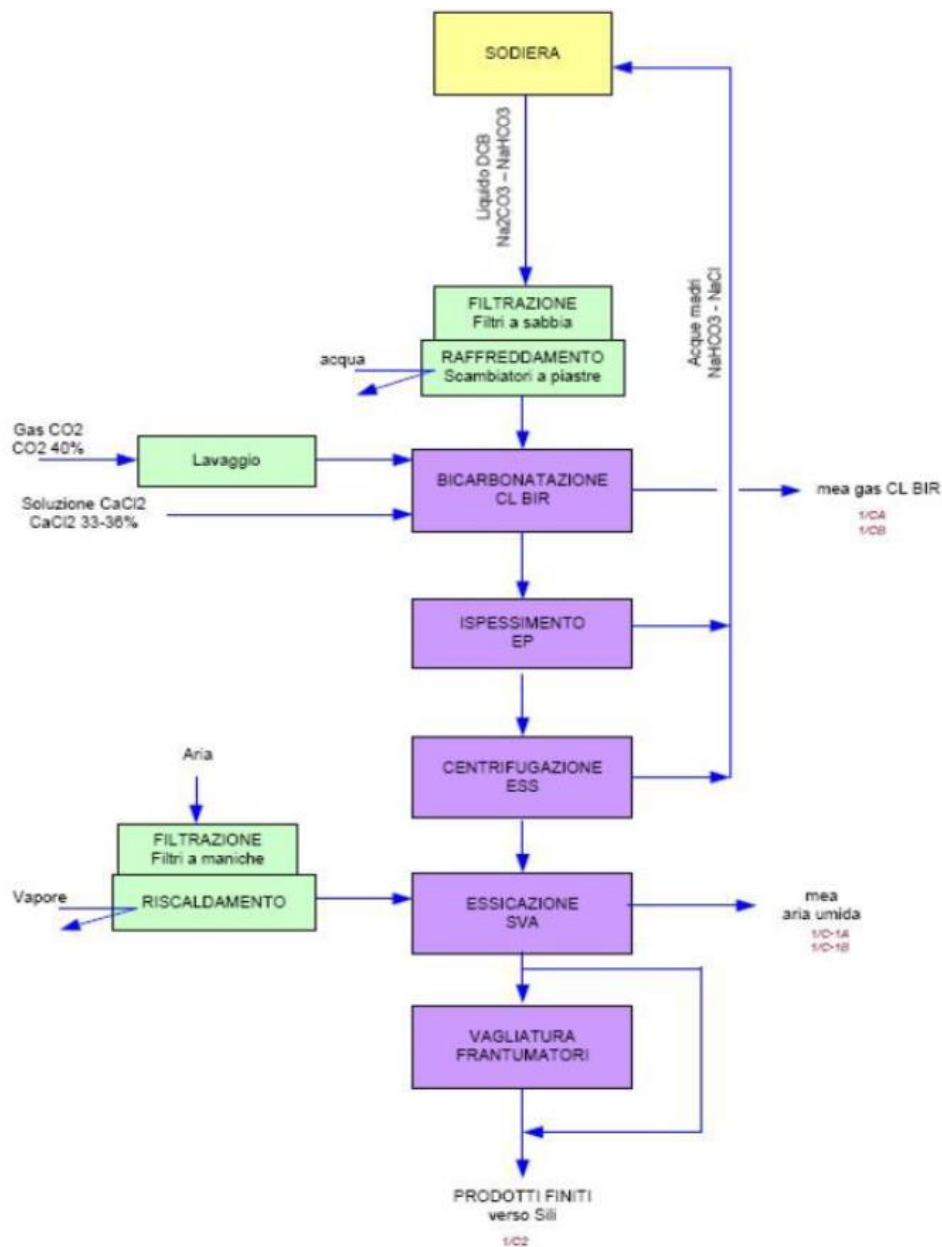
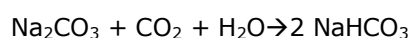


Figura 3: Schema a blocchi del dell'impianto BIR Tradizionale

Impianto BIR EOLO

Il principio di produzione consiste nella stessa reazione dell'impianto BIR tradizionale, ovvero nel fare precipitare il bicarbonato di sodio facendo reagire una soluzione di carbonato di sodio con della CO₂, secondo la reazione:



La differenza fondamentale è nell'uso di gas CO₂ quasi puro al 100%. Il procedimento di produzione è continuo e viene realizzato in una linea unica.

Di seguito si riporta lo schema a blocchi dell'impianto BIR EOLO (**Figura 4**).

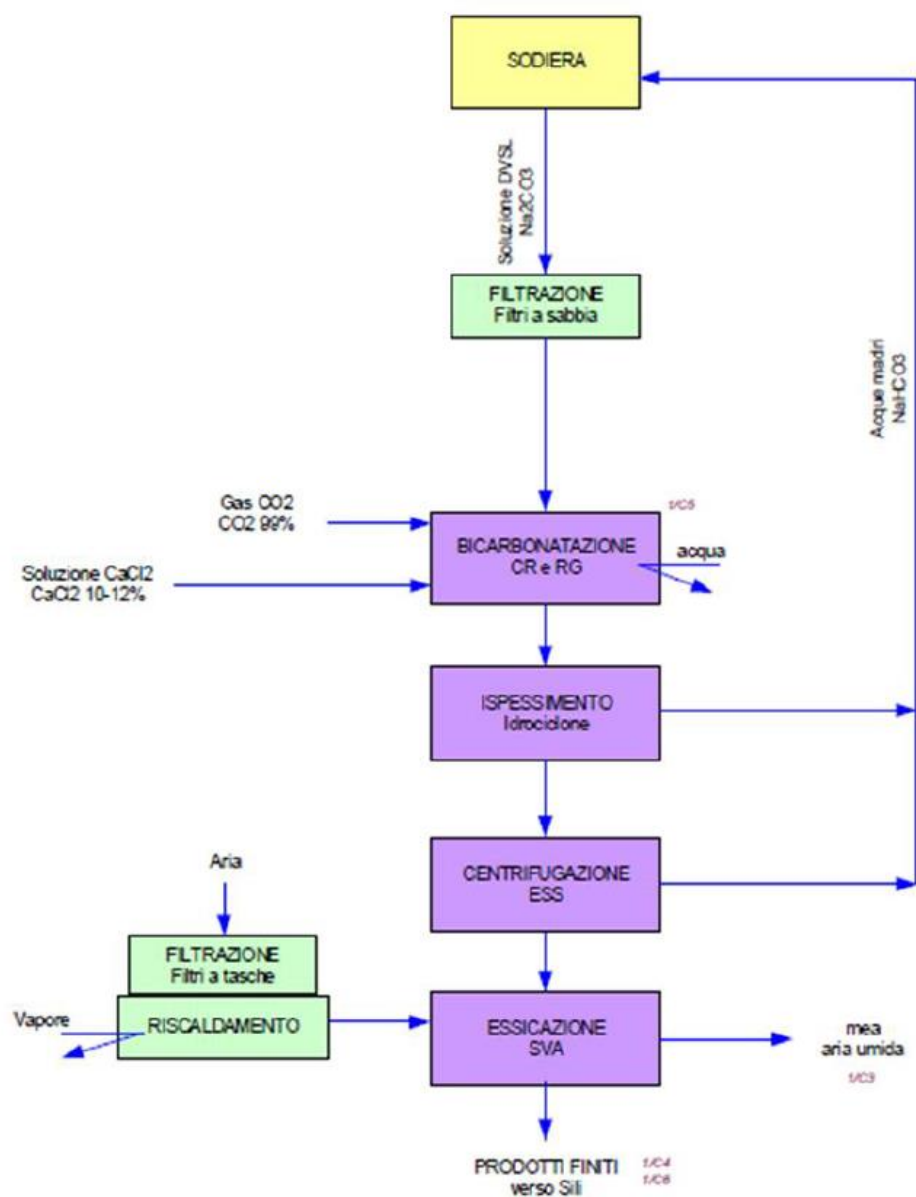


Figura 4: Schema a blocchi del dell'impianto BIR EOLO

Produzione di Cloruro di Calcio e Servizi generali

Il settore denominato CaCl_2 - SGX è relativo a:

- i due impianti per la produzione di Cloruro di Calcio:
 - impianto di produzione Cloruro di Calcio tradizionale;
 - impianto di produzione Cloruro di Calcio in granuli al 96% (denominato PASTA);
- i servizi generali, forniti a tutto lo stabilimento, di seguito elencati:
 - approvvigionamento acqua;
 - produzione di acqua demineralizzata;
 - distribuzione del vapore a diversi livelli di pressione;
 - decompressione e distribuzione metano.

Lo schema a blocchi del processo di fabbricazione del processo produttivo del Cloruro di Calcio e Servizi Generali è riportato in **Figura 5**.



Impianto di produzione Cloruro di Calcio tradizionale

La produzione del Cloruro di Calcio è tipicamente di quelle “integrate” con l’impianto Sodiera in quanto utilizza e valorizza il Cloruro di Calcio presente negli scarichi idrici. È realizzata con un’unica linea di impianto suddivisa in sei settori, funzionanti in serie e in parallelo, di seguito elencati:

- depurazione del liquido;
- evaporazione del liquido e separazione dell’NaCl;
- evaporazione della soluzione CaCl_2 e sua solidificazione in pagliette;
- concentrazione e raffreddamento delle pagliette;
- trasporto - depolverizzazione e condizionamento del prodotto finito in fase solida (pagliette e polvere);
- preparazione e trattamento del prodotto finito in fase liquida 27% e 36%.

L’impianto ha lo scopo di concentrare una soluzione acquosa di CaCl_2 dall’11% al 78% in peso fino a ottenere dei prodotti finiti sia liquidi che solidi:

- soluzione di Cloruro di Calcio vendibile al 27% e 36%;
- pagliette di Cloruro di Calcio al 78%;
- polvere di Cloruro di Calcio all’86%.

Il liquido in uscita dal settore di distillazione sodiera (DS) viene inviato in un ispessitore (DCDS) per la rimozione dei solidi sospesi presenti e l’uso nel processo produttivo della soluzione chiarificata. Il processo produttivo prevede un’ulteriore depurazione della soluzione iniziale di Cloruro di Calcio dalle impurezze contenute (quali insolubili, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 , NaCl) per non alterare il prodotto finito.

La soluzione viene quindi fatta circolare in evaporatori e vasche dove, con l’uso di vapore a diversi livelli di temperatura e pressione, subisce un processo di evaporazione/concentrazione fino a raggiungere un titolo in CaCl_2 del 73% rimanendo in fase liquida.

Raggiunta tale concentrazione, il prodotto cambia stato fisico grazie all’utilizzo di una ruota tuffante, internamente raffreddata, che, immersa nella soluzione, si riveste di una pellicola pastosa che solidifica sulla ruota stessa per raffreddamento. Ottenuto il prodotto in pagliette solide al 73%, queste vengono essiccate fino al 78% in un essiccatore percorso da gas caldi.

Impianto di produzione Cloruro di Calcio in granuli al 96% (PASTA)

La produzione di granuli di Cloruro di Calcio solido al 94÷98% è ottenuta partendo da una soluzione di Cloruro di Calcio al 35÷37% che, attraverso diverse trasformazioni, si concentra fino a precipitare in un essiccatore verticale a letto fluido mediante gas caldi.

Il processo è formato in parte da due linee produttive operanti in parallelo tra loro, ciascuna costituita da un essiccatore verticale a letto fluido con il relativo impianto termico, una batteria di cicloni, uno scrubber, un ventilatore finale per l’aspirazione dei gas esausti con il relativo camino, in parte da apparecchi comuni alle due linee di cui sopra, rappresentati dalla riserva agitata, dal raffreddatore, dal ciclone, dal vaglio, dal silo del prodotto finito e dall’impianto di imballaggio con il relativo camino del sistema di aspirazione.

L’impianto di produzione cloruro di calcio in granuli al 96% (denominato PASTA) non è attualmente in funzione.

3.1.2 Unità produttiva Perossidati

Il ciclo produttivo dell'area Perossidati è iniziato nel 1959 con la produzione di acqua ossigenata mediante il processo Solvay con catalizzatori a Nichel. Tale processo produttivo è rimasto attivo fino al 1992, data a partire dalla quale il processo avviene mediante l'utilizzo di catalizzatori al palladio. Nel 1961 alla produzione di acqua ossigenata si è affiancata la produzione di Perborato di Sodio a partire dai minerali di Boro (es. Colemanite, Ulexite, Tincal). A partire dal 1995 è stato eliminato il Boro dalle materie prime utilizzate nel processo: la linea di produzione del Perborato di Sodio è stata modificata e convertita per la produzione di Percarbonato di Sodio.

Nel mese di gennaio 2015, al fine di sviluppare nuovi mercati, è stato installato un nuovo impianto per la produzione di Acido Peracetico. Tale modifica apportata all'interno dell'UP Perossidati è stata comunicata e descritta, ai sensi e per gli effetti di quanto prescritto nell'AIA nonché dell'art. 29-nonies del D.Lgs. 152/06 e ss.mm.ii., mediante il documento *"Modifica non sostanziale di Autorizzazione Integrata Ambientale - Nuova linea di produzione di acido peracetico"* (Solvay, giugno 2014).

L'unità produttiva Perossidati si compone pertanto di tre impianti: l'impianto per la produzione dell'Acqua Ossigenata, l'impianto per la produzione di Acqua Ossigenata ultrapura e impianto per la produzione di Acido Peracetico (PAA).

La descrizione dettagliata degli impianti suddetti è contenuta nel documento avente oggetto "Aggiornamento del Parere Istruttorio Conclusivo relativo al riesame dell'AIA rilasciata alla SOLVAY CHIMICA ITALIA e INOVYN PRODUZIONE ITALIA S.p.A."

3.1.2.1 Produzione Acqua Ossigenata (H_2O_2)

L'Acqua Ossigenata, o Perossido d'Idrogeno, viene prodotta con processo continuo detto "all'alchilanthrachinone". Si tratta di una sintesi indiretta a partire da idrogeno e ossigeno dell'aria, su supporto organico di alchilanthrachinone.

L'alchilanthrachinone, disciolto in una miscela di opportuni solventi, subisce alternativamente le fasi di:

- idrogenazione catalitica;
- ossidazione (con aria) e formazione di acqua ossigenata (reazione 2);
- estrazione con acqua, dell'acqua ossigenata prodotta in due linee di estrazione.

Fanno inoltre parte del processo le operazioni di:

- depurazione e stoccaggio dell'Acqua Ossigenata prodotta;
- concentrazione (distillazione) dell'Acqua Ossigenata;
- stoccaggio e distribuzione dell'Acqua Ossigenata (prodotto finito);
- stoccaggio materie prime (solventi);
- trattamenti della soluzione organica (rigenerazione alcalina);
- compressione aria e recupero solventi;
- trattamento effluenti alcalini

Di seguito si riporta lo schema a blocchi del Processo produttivo dell'Acqua Ossigenata (**Figura 6**)

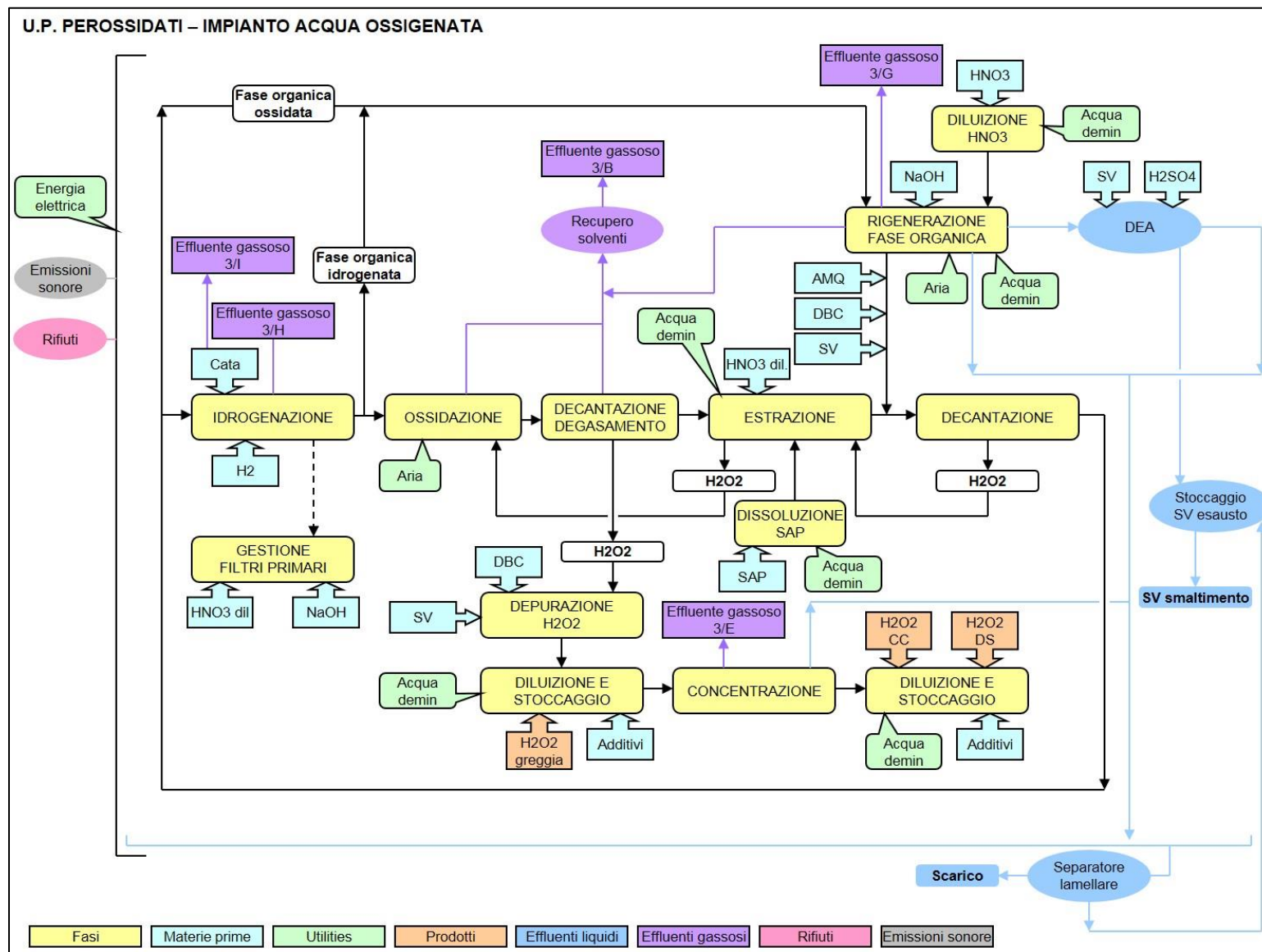


Figura 6: Schema a blocchi del processo produttivo dell'Acqua Ossigenata

Il processo di fabbricazione prevede i seguenti step principali:

Idrogenazione (H3)

L'idrogeno proveniente dalla rete di stabilimento (di competenza Inovyn) viene inviato a pressione costante (2-4 m H₂O) al settore di idrogenazione denominato H3, e precisamente sull'aspirazione dei compressori di riciclo dell'idrogeno, che assicura il necessario salto di pressione sia dell'H₂ fresco sia del gas riciclato. Nel reattore di idrogenazione, il catalizzatore al Palladio è tenuto in sospensione, oltre che dalla soluzione organica in entrata dal fondo, dall'insufflaggio del gas alla base del reattore (reattore a letto fluido e non munito di agitatore). Per assicurare una portata sufficiente si opera con un riciclo adeguato di gas: idrogeno non reagito ed inerti accumulati. Gli inerti accumulati fino all'equilibrio chimico – fisico, contribuiscono a raggiungere la portata di riciclo necessaria per la fluidizzazione: non è perciò previsto uno spurgo continuo di tali inerti; sarà necessario soltanto qualche spurgo occasionale durante le fasi transitorie di avviamento impianto. Questa tecnologia (reattore senza agitatore) è necessaria per le caratteristiche fisiche del catalizzatore al Pd: si tratta, infatti, di un catalizzatore costituito da Pd depositato su un supporto essenzialmente di alluminio – silicato di sodio (Al₂O₃, SiO₂, Na), la cui fragilità impone tecnologie particolari sia per il contatto con i fluidi di reazione sia per la separazione della soluzione organica. La soluzione organica prima di essere inviata alle successive fasi di ossidazione ed estrazione, viene separata dal catalizzatore per mezzo di due stadi di filtrazione.

Ossidazione con aria e recupero solventi (Ac4)

L'ossidazione del chinone idrogenato viene fatta in una colonna, in cui circola la soluzione organica, con l'introduzione di aria compressa a mezzo compressori centrifughi e/o volumetrici. All'ingresso dei compressori è alimentato, nelle normali condizioni di esercizio, un flusso di aria arricchita proveniente dalla messa in aria dell'impianto RIVOIRA per la produzione di azoto (O₂ medio risultante circa 24-25%). Tale recupero permette di ridurre la portata di gas esausto, proveniente dalla colonna di ossidazione e diretto al sistema di trattamento a carboni attivi e di ridurre il consumo energetico.

La temperatura in colonna viene mantenuta a circa 50-55°C raffreddando la soluzione organica in ingresso e mediante tre intercooler presenti nella colonna a tre altezze diverse; si opera a media pressione (5,5 bar ass). Nella colonna di ossidazione entra anche l'acqua ossigenata (al 25-30% in peso circa) separata dalla fase organica nelle colonne di estrazione, costituendo di fatto anche un ultimo stadio di estrazione. In uscita dalla colonna di ossidazione, quindi, si hanno due fasi. Successivamente in un degasatore/decantatore si allontana il gas trascinato con il liquido e si separano le due fasi, la prima viene inviata alle colonne di estrazione mentre la seconda al settore di depurazione. I solventi che saturano i gas residui dell'ossidazione (azoto 93 – 94% e ossigeno non reagito 6 – 7%) vengono recuperati per assorbimento su filtri a carbone attivo e reintrodotti nel ciclo di produzione.

Estrazione dell'Acqua Ossigenata prodotto finito

L'Acqua Ossigenata, prodotta nella reazione di ossidazione a chinone, viene estratta dalla soluzione organica mediante lavaggio in controcorrente con acqua pura.

Rigenerazione della soluzione organica

Durante le fasi di idrogenazione e ossidazione, parallelamente alle reazioni principali, si hanno alcune reazioni secondarie che originano forme di chinone non utili ai fini della sintesi dell'acqua ossigenata: si rende necessario, quindi, un trattamento di rigenerazione. Il trattamento di rigenerazione è effettuato in continuo su di una piccola parte della soluzione organica in riciclo e si articola in 2 fasi: trattamento con NaOH in ambiente riducente e ossidante; lavaggio con acqua demineralizzata per estrarre dalla fase organica le forme di chinone non utili ai fini delle reazioni della sintesi dell'Acqua Ossigenata e lavaggio acido finale. Dalla fase di rigenerazione si ottengono due reflui acquosi, uno alcalino e uno acido.

Depurazione e stoccaggio dell'Acqua Ossigenata greggia

La soluzione di Acqua Ossigenata proveniente dal degasatore/decantatore viene trattata in colonna di lavaggio con solventi per eliminare le tracce di soluzione organica trascinate, e successivamente è inviata alle riserve intermedie di stoccaggio in attesa dell'utilizzo.

Concentrazione della soluzione depurata e stoccaggio del prodotto finito

L'Acqua Ossigenata è prodotta in sintesi a bassa concentrazione (circa 40% in peso); per la sua commercializzazione è richiesto un titolo fino al 70%, oltre alla riduzione del tenore di impurezze provenienti dal processo. Per questo motivo parte della produzione viene sottoposta a concentrazione in un impianto di distillazione costituito da un evaporatore, un separatore ed una colonna a riflusso a riempimento strutturato.

3.1.2.2 Produzione Acqua Ossigenata ultrapura di grado elettronico

L'acqua ossigenata grado elettronico è largamente utilizzata nell'industria dei semiconduttori durante la produzione dei chip utilizzati sui computer. Si tratta di una sorta di soluzione di lavaggio contenente un livello molto basso di impurezze, come cationi, anioni e carbonio organico.

Durante la produzione, il caricamento e il trasporto il prodotto deve essere manipolato in un ambiente molto pulito, seguendo attentamente le procedure. A tale scopo diverse aree di impianto, inclusa produzione e stoccaggio, devono essere alimentate con aria adeguatamente filtrata per evitare contaminazione da polvere. Per i laboratori, invece, è necessario un maggior livello di pulizia. L'impianto acqua ossigenata grado elettronico (costituito da n. 4 linee in parallelo) ha una capacità produttiva pari a 50.000 t/anno di acqua ossigenata al 31%. Tuttavia, essendo tale impianto basato semplicemente su un processo di purificazione di tipo fisico, non di sintesi chimica e avendo come materia prima principale l'acqua ossigenata tecnica proveniente dall'impianto di produzione tradizionale, esso non apporta variazioni alla capacità produttiva autorizzata dell'impianto di produzione acqua ossigenata tecnica della UP Perossidati, espressa in tonnellate di acqua ossigenata al 100%.

La principale materia prima impiegata nell'impianto è l'acqua ossigenata al 60% fornita dall'UP

Perossidati. L'impianto è costituito da n. 4 linee gemelle operanti in parallelo con possibilità di trasferimento di prodotto da una linea all'altra solo a livello delle riserve di prodotto finito e dalle seguenti unità:

- unità produttiva;
- unità di produzione acqua ultrapura (UPW);
- unità di trattamento aria.

Nel processo non sono coinvolte reazioni chimiche di sintesi o decomposizione, ma solamente una diluizione, purificazione e raffreddamento del prodotto di partenza. L'impianto di produzione di acqua ossigenata a grado elettronico è costituito da un processo di purificazione strutturato in 2 fasi:

- Trattamento RO: attraverso il processo di osmosi inversa (RO) vengono rimosse la maggior parte delle impurezze. Parte dell'acqua ossigenata torna all'impianto di produzione già esistente. L'acqua ossigenata viene poi diluita fino al 31% e inviata ad un serbatoio intermedio, da cui viene inviata al trattamento effettuato nella seconda fase;
- Trattamento IEX: in questa fase l'acqua ossigenata viene sottoposta ad un'ulteriore purificazione tramite il passaggio attraverso una serie di resine a scambio ionico. Il prodotto viene quindi inviato allo stoccaggio finale. La resina a scambio ionico fresca necessita di opportuni trattamenti prima di essere caricata all'interno delle colonne. Durante le operazioni di purificazione realizzate nelle colonne a scambio ionico la resina si impregna

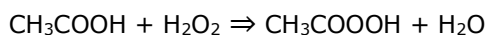
di acqua ossigenata: al fine, quindi, di rimuovere tutta l'acqua ossigenata presente è necessario procedere con una neutralizzazione impiegando il carbonato di sodio (Na_2CO_3) e acqua di lavaggio all'interno di un apposito serbatoio. Successivamente la resina è gestita come un rifiuto pericoloso, mentre le acque reflue di lavaggio sono convogliate nell'opportuna vasca di raccolta. La concentrazione dell'acqua ossigenata materia prima può arrivare fino al 70%, con valore di riferimento di 60%. Inoltre, è presente un'unità di trattamento dell'acqua demineralizzata per la produzione di acqua ultra-pura (UPW), utilizzata per la diluizione dell'acqua ossigenata.

3.1.2.3 Produzione Percarbonato di Sodio (PCS)

L'impianto di produzione di carbonato di sodio Perossidrato (PCS), come da comunicazione del Gestore trasmessa in data 27/09/2019, ha cessato la produzione ed è stato demolito. Parte del materiale e delle apparecchiature dell'impianto sono state recuperate per la costruzione dell'impianto di produzione di silicoalluminato di Sodio.

3.1.2.4 Produzione di Acido Peracetico (PAA)

L'acido peracetico al 15% si produce a partire da Acqua Ossigenata (H_2O_2) al 43% e Acido Acetico (CH_3COOH) al 99,5%, con l'aggiunta di stabilizzanti a base di HEDP (Acido Idrossi-Etiliden-Difosfonico) e DPA (Acido Dipicolinico). Il sistema reagisce, a pressione ambiente, secondo la reazione:



L'acqua ossigenata impiegata per lo sviluppo della reazione viene prodotta all'interno della stessa unità produttiva e stoccata all'interno di un serbatoio esistente; l'acido acetico viene invece approvvigionato tramite autobotte dall'esterno e stoccato in una riserva. Le soluzioni stabilizzanti sono invece ricevute in piccole cisterne con capacità pari a 1-2 m^3 e vengono dosate direttamente durante le fasi di preparazione del batch; l'acqua demineralizzata infine, viene fornita dai servizi generali di stabilimento.

Il reattore viene caricato, nell'ordine, con i seguenti prodotti:

- Acqua demineralizzata;
- Soluzioni stabilizzanti a base di HEDP e DPA;
- Acqua Ossigenata;
- Acido Acetico.

Una volta attivata la reazione avviene il ricircolo continuo della soluzione ed il riscaldamento fino a 37°C, effettuato per mezzo di uno scambiatore di calore.

Finita la reazione il prodotto viene inviato tramite pompa alla stazione di carico.

Di seguito si riporta lo schema a blocchi del processo produttivo dell'Acido Peracetico (**Figura 7**).

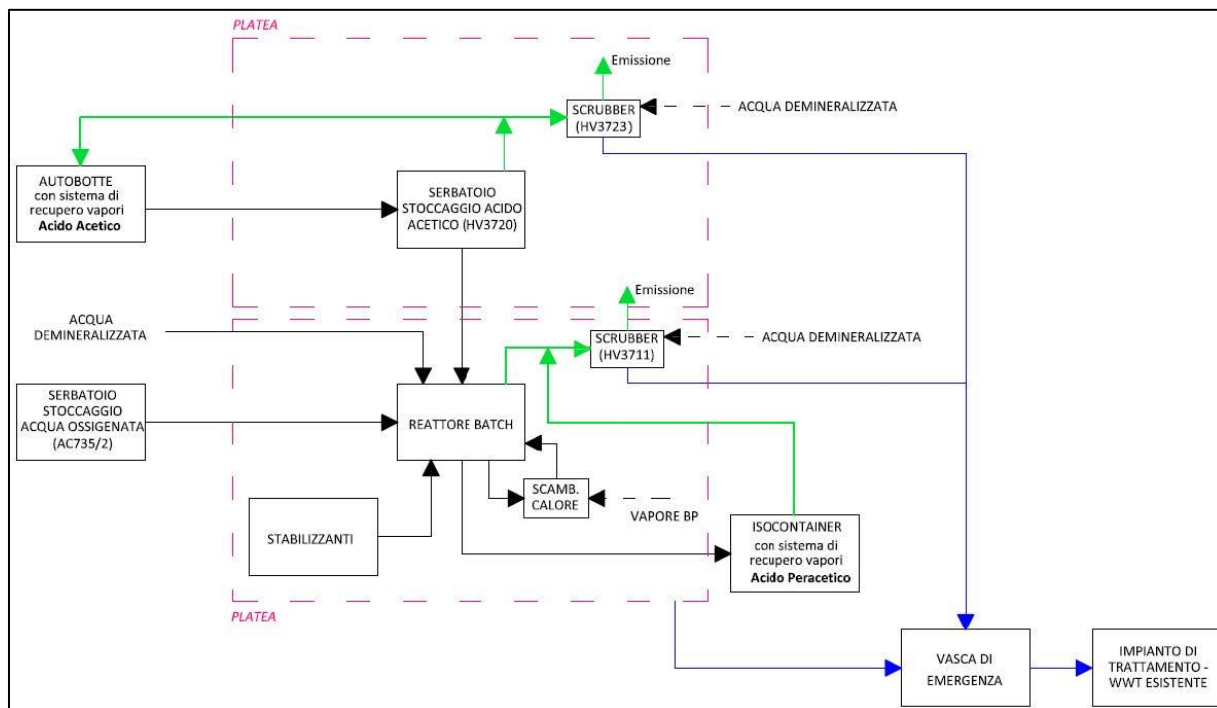


Figura 7: Schema a blocchi del processo produttivo dell'Acido Peracetico

3.2 Descrizione delle attività pregresse

L'attività della Stabilimento di Rosignano inizia nel 1918 con la messa in marcia della Sodiera (carbonato di Sodio) mentre nel 1923 viene avviata la caustificazione del carbonato di sodio prodotto dalla Sodiera. Quest'attività è stata conclusa nel 1969. Nel 1925 la Sodiera è stata ampliata con la produzione del bicarbonato raffinato.

Sempre nell'ambito dell'attività della Sodiera un impianto di clorura di calcio è stato a più riprese messo in marcia e successivamente fermato (1940-1953; 1969-1990) per essere rimesso in assetto di marcia attuale nel 1994.

Nel 1940 inizia l'attività degli impianti di elettrolisi del cloruro di sodio con celle Solvay a mercurio. Sempre nel quadro del processo elettrolitico del salgemma nel 1970 è stata attivata una sala celle a diaframma che sarà arrestata nel 1981.

Nel 1953 inizia la produzione del Cloruro di vinile monomero che è collegato ad una serie di impianti riconducibili alla chimica del cloro prodotto dalle celle a mercurio già attive da alcuni anni:

- Tetracloroetano: 1943- 1957;
- Esacloroetano: 1947- 1954;
- Tricloroetilene: 1942- 1974;
- Percloroetilene: 1942- 1974.

Per il Tricloroetilene ed il Percloroetilene veniva usato sia il metodo della distillazione sia quello della pirolisi.

La produzione di cloruro di vinile è stata conclusa nel 1979.

Sempre collegabili alla chimica del Cloro vi è stata l'attività di produzione dell'acetilene (1958-1975) e quella di clorometani in parte ancora attiva:

- Cloruro di metile 1963-1996;

- Cloruro di metilene 1963 – on going;
- Cloroformio 1963 – on going;
- Tetracloruro di Carbonio 1963-1996.

Da segnalare anche la sintesi diretta di Acido cloridrico attiva nel periodo 1940-1961 è stata riattivata nel 1982 ed è tuttora attiva mentre la produzione di paraffine clorate è stata attiva nel periodo 1963-1982.

Per quanta riguarda il polietilene nel 1959 inizia la sua produzione con il metodo Philips che viene fermata nel 1971 nel frattempo sostituito dal PE ternario fabbricato con un processo Solvay (1969). Nel periodo 1978-1982 è stato attivo l'impianto di "Pasta Sintetica" (tessuti a base di PE).

Nel 1959 è stato messo in marcia l'impianto di fabbricazione dell'acqua ossigenata e l'impianto del perborato di sodio. Quest'ultimo è stato sostituito nel corso del 2000 dalla produzione di percarbonato di sodio che è stata conclusa nel 2019.

Nel 1985 è stato avviato l'impianto di produzione del Clarene, polimero barriera a base di acetato di vinile, la cui attività è cessata nel 1991 mentre nel periodo 1965-1979 è stato attivo il processo di cracking termico per la produzione di etilene (1965-1979).

4. SINTESI DELLE CARATTERISTICHE GEOLOGICHE ED IDROGEOLOGICHE DELL'AREA DELL'IMPIANTO IPPC

Le caratteristiche geologiche e idrogeologiche dell'area in cui sono ubicate le due unità produttive di interesse per la RVSO sono state desunte:

- dal *"Piano di Caratterizzazione - Unità Idrogeologica Funzionale 1"* (Ambiente, settembre 2007); tale documento descrive la geologia e l'idrogeologia dell'area dello stabilimento denominata Unità Idrogeologia Funzionale 1 (UIF1), dove è ubicata l'UP Sodiera e Derivati;
- dal *"Piano di Caratterizzazione - Unità Idrogeologica Funzionale 2"* (ambiente, giugno 2010); tale documento descrive la geologia e l'idrogeologia dell'area dello stabilimento denominata Unità Idrogeologia Funzionale 2 (UIF2), dove è ubicata l'UP Perossidati;
- dal *"Progetto Operativo di Bonifica e di Messa in Sicurezza Operative delle acque sotterranee"* (Ambiente, giugno 2013); in tale documento vengono descritte la geologia e l'idrogeologia dell'intero stabilimento, aggiornate sulla base delle indagini condotte successivamente all'emissione dei Piani di Caratterizzazione delle tre UIF;
- dall'*"Analisi di Rischio sito specifica per le acque sotterranee ai sensi del D. Lgs. 152/06 e s.m.i. – Aggiornamento di giugno 2019"* (Ramboll Italy, giugno 2019);
- dal *"Progetto di Messa In Sicurezza Operativa dei terreni insaturi dell'area UIF1 - Stabilimento Solvay Di Rosignano Marittimo (LI)"* (Ramboll Italy, luglio 2017).

4.1 Unità Idrogeologica Funzionale 1 (UIF1)

4.1.1 Geologia

L'intera area dello stabilimento industriale di Rosignano si presenta caratterizzata da una coltre pressoché continua di terreni di riporto con spessore variabile e costituiti principalmente da ghiaia e ciottoli carbonatici, in matrice limoso - sabbiosa, di colore variabile da marrone chiaro a grigio.

Al di sotto di tale strato di riporto si rinvenivano successioni litologiche tipiche di ambienti transizionali soggetti a cicli di trasgressione e regressione marina, con un substrato impermeabile rappresentato da limi e argille del Pleistocene inferiore con spessore sino a 300 m.

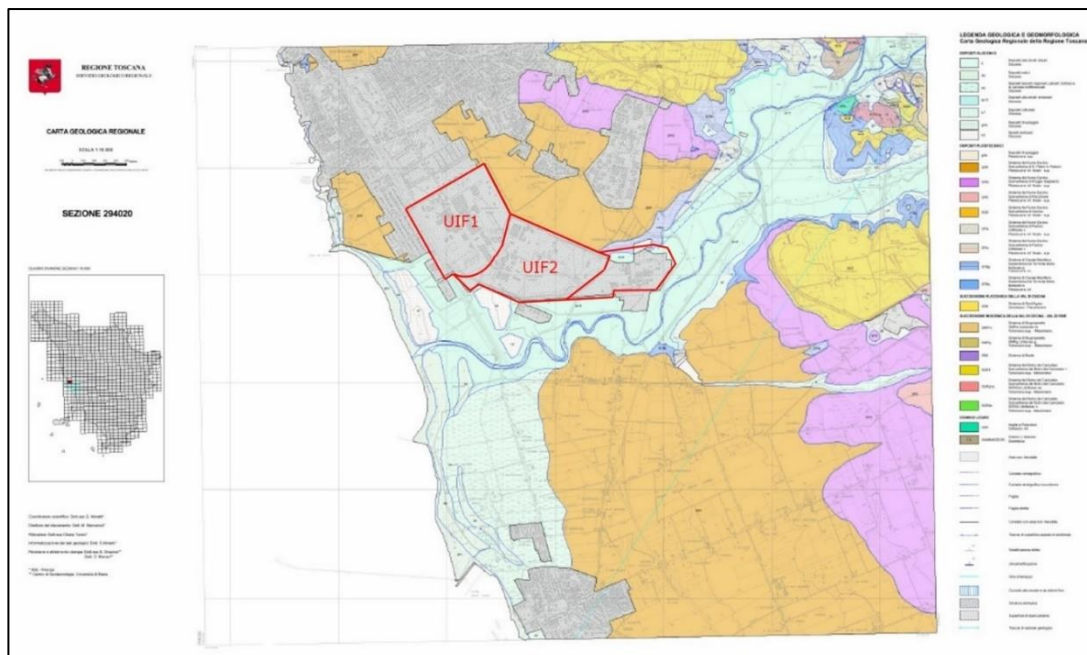


Figura 8: Carta geologica regionale e ubicazione del sito in esame (sito web Regione Toscana)

L'Unità Idrogeologica Funzionale 1 rappresenta la porzione Nord occidentale dello stabilimento ed è costituita principalmente dall'area "Sodiera" (SOD). Sulla base delle informazioni stratigrafiche raccolte nel corso degli anni in corrispondenza di questa area è stato possibile definire una successione litologica caratteristica della UIF1, che risulta costituita da:

- uno strato superficiale di materiali di riporto costituiti principalmente da ghiaie e materiali rimaneggiati caratterizzati da una granulometria limo-sabbiosa. Tale livello presenta spessori altamente variabili con valori massimi pari a circa 5 metri rilevati in corrispondenza del reparto produttivo della "Sodiera";
- un livello ascrivibile alla sequenza marina e continentale pleistocenica costituita, dal tetto al letto, da:
 - sabbie limose del Pleistocene superiore, presenti in corrispondenza di quasi tutta l'area, caratterizzate dalla presenza di calcareniti sabbiose più o meno cementate e addensate che talvolta assumono una consistenza semilapidea (conosciute in bibliografia con il nome di "Panchina"). Talvolta la porzione più superficiale risulta costituita da limi sabbiosi di colore marrone-bruno caratterizzati dalla presenza di torba. Tale unità può presentare una potenza massima pari a circa 10 metri;
 - sabbie e ghiaie del Pleistocene formate principalmente da sabbie medie di colore da grigio a marrone chiaro, spesso ricche in fossili, con intercalazioni di ghiaie da medie a grossolane. I livelli ghiaiosi incontrati hanno evidenziato una generale discontinuità che li rende non correlabili tra loro e pertanto costituiscono esclusivamente lenti più o meno estese. Nella porzione più profonda sono presenti intercalazioni di materiali fini (limo e limo-argilloso) caratteristici dell'unità sottostante; queste intercalazioni di materiale pelitico fanno sì che il passaggio tra le due unità generalmente non sia definibile in maniera netta. Questa formazione presenta spessori nell'ordine di qualche metro ed è stata riscontrata a profondità variabili comprese tra 5 e 12 metri da p.c.;
 - argille e limi del Pleistocene inferiore, presenti pressoché in tutta l'area di interesse, costituite prevalentemente da limi argillosi e argille limose di colore variabile dal grigio chiaro all'azzurro. Raramente sono state riscontrate intercalazioni di debole spessore di sabbia limosa. Questa unità è stata riscontrata a profondità comprese tra gli 8 e i 18 metri da p.c..

4.1.2 Idrogeologia

L'assetto idrogeologico della UIF1 è caratterizzato dalla presenza di un unico acquifero, localizzato all'interno dei materiali di riporto e dei depositi grossolani appartenenti ai sedimenti marini e continentali del Pleistocene.

In particolare, in corrispondenza della porzione nord-occidentale dello stabilimento, l'acquifero è costituito dai depositi sabbioso-limosi e sabbioso-ghiaiosi risalenti al Pleistocene medio e superiore, e risulta delimitato inferiormente dal livello continuo di argille e limi del Pleistocene inferiore.

Nella porzione in oggetto l'acquifero risulta generalmente presente ad una profondità compresa tra circa 2 e 15 m da p.c., con uno spessore medio pari a circa 12 m.

Sulla base delle campagne piezometriche e dei test idraulici condotti è stato possibile definire che l'acquifero superficiale presenta una direzione di flusso preferenziale NE-SW ed un gradiente idraulico dell'ordine dell'1%.

4.2 Unità Idrogeologica Funzionale 2 (UIF2)

4.2.1 Geologia

L'intera area si presenta caratterizzata da una coltre pressoché continua di materiale di riporto con spessori che crescono procedendo da est (i.e. 1,0 - 2,0 m) verso ovest (i.e. 5,0 - 7,0 m), dove è ubicata l'UP Perossidati. Spessori ancora maggiori (i.e. 7,0-8,0 m) si rilevano nell'area sud, in passato utilizzata per abbancare vari materiali derivanti da scarti di lavorazione e da scavi realizzati per vari scopi internamente allo stabilimento.

Al di sotto dei materiali di riporto, sono presenti due sequenze stratigrafiche giustapposte lateralmente, il cui contatto si estende in direzione Nord-Est Sud-Ovest e risulta individuato all'incirca in corrispondenza del confine meridionale dell'UIF2.

La discordanza litostratigrafica segna il margine di giustapposizione tra i depositi sabbiosi marini e continentali del Pleistocene superiore del settore Nord-Ovest con i depositi olocenici alluvionali del Fiume Fine presenti invece nel settore Sud-orientale (**Figura 8**).

I depositi sabbiosi marini e continentali del Pleistocene superiore sono caratterizzati da uno strato a granulometria sabbiosa marrone ocracea con frequente presenza di un livello a bassa profondità da p.c. di trovanti calcarenitici (Panchina) a varia dimensione.

I sedimenti alluvionali del Fiume Fine invece sono prevalentemente costituiti da limi e argille di colore grigio scuro con presenza di lenti ghiaiose e sabbiose più o meno sottili.

Entrambe le sequenze stratigrafiche descritte poggiano sullo strato limoso-argilloso di origine marina del Pleistocene inferiore di colore e consistenza analoga ai soprastanti depositi del Fiume Fine ma caratterizzati da frequente presenza di gusci di bivalvi marini.

4.2.2 Idrogeologia

Anche nella UIF2, l'assetto idrogeologico riflette le caratteristiche della successione stratigrafica poc'anzi descritta, con un sistema acquifero superficiale ospitato nella sequenza sabbioso-limosa pleistocenica chiusa al letto dai limi argillosi del Pleistocene inferiore. Tale litologia, consente la presenza di una falda caratterizzata da un flusso con direzione da Nord-Est verso Sud-Ovest.

L'acquifero ospitato nei depositi sabbioso-limosi pleistocenici è altresì limitato lateralmente dai depositi alluvionali del Fiume Fine (i.e. porzione marginale sud-orientale dell'UIF2), che in virtù della diversa natura litologica rappresentano un limite a flusso per contrasto di permeabilità. Considerando la ridotta estensione dei depositi alluvionali del Fiume Fine nel complesso dell'Unità Idrogeologica Funzionale in oggetto, è ragionevole ritenere che nel suo insieme l'idrogeologia dell'area in esame sia sostanzialmente definita dal sistema idrogeologico delle sabbie marine e continentali pleistoceniche.

In analogia con la UIF1, anche i litotipi presenti nella UIF2 hanno diversi range di permeabilità (K) di cui:

- Strato di riporto: $K=10^{-5} \div 10^{-6}$ m/sec;

Strati sabbiosi e limosi (sequenza marina e continentale pleistocenica): $K=10^{-4} \div 10^{-5}$ m/sec.

5. SINTESI DELLA VERIFICA DI SUSSISTENZA DELL'OBLIGO DI PRESENTAZIONE DELLE RELAZIONE DI RIFERIMENTO

Al fine di selezionare le sostanze pericolose potenzialmente pertinenti da valutare nella RVSO, Ramboll ha eseguito, in accordo con quanto riportato in Allegato 1 del D.M. 95/2019, le seguenti fasi di lavoro:

- identificazione delle sostanze pericolose che vengono usate, prodotte o rilasciate (o generate quale prodotto intermedio di degradazione) dall'impianto, precedentemente descritto nel **Capitolo 3**, in base alla classificazione del regolamento CE 1272/2008 (CLP), riferendosi alla tabella fornita dalla Committente. L'elenco di tutte le sostanze pericolose usate o prodotte nelle installazioni è presentato in **Allegato 1**;
- determinazione, per ciascuna sostanza pericolosa avente indicazione di pericolo citata in Tabella 1 (colonna 3), della massima quantità di sostanza utilizzata, prodotta, rilasciata (o generata quale prodotto intermedio di degradazione) dall'impianto alla capacità produttiva dell'anno 2019. Per ciascuna sostanza, il quantitativo ricavato dalla tabella fornita dalla Committente è stato confrontato con il valore soglia della Tabella 1 (colonna 3). Il risultato di tale processo è riportato nelle **Tabelle 2 e 3** nel testo.

Ai fini della valutazione condotta non sono stati considerati:

- i rifiuti in quanto, così come indicato nel documento "*Provvedimenti attuativi o interpretativi del D. Lgs. 46/2014 emanati e in corso di predisposizione*", redatto dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, i rifiuti, per definizione, non sono sostanze;
- il Gasolio, utilizzato per alimentare il gruppo elettrogeno ausiliario (di emergenza) dell'impianto, in accordo con quanto riportato nella Nota del MATTM del 3 ottobre 2019;
- i reagenti utilizzati in laboratorio in quanto manipolati spesso in ridotte quantità e all'interno di aree chiuse e pavimentate e stoccati in armadi provvisti di contenimento secondario.

5.1 Identificazione delle sostanze pericolose potenzialmente pertinenti usate, prodotte o rilasciate

Sulla base delle informazioni relative all'anno di esercizio 2019, sono state individuate le sostanze pericolose che si configurano come potenzialmente pertinenti, ovvero che hanno determinato o concorso a determinare il superamento delle soglie riportate in Tabella 1 (colonna 3) del D.M. 95/2019.

Dall'analisi delle sostanze utilizzate nei diversi processi produttivi emerge il superamento delle soglie per tutte le n. 4 classi.

In particolare, per quanto concerne l'UP Sodiera e Derivati risultano essere potenzialmente pertinenti 15 sostanze pericolose, mentre per l'UP Perossidati sono state identificate come potenzialmente pertinenti 18 sostanze pericolose.

In **Tabella 2** e **Tabella 3** si riportano gli elenchi delle sostanze individuate come potenzialmente pertinenti a seguito della procedura di valutazione sopra descritta.

Tabella 2 - Elenco e caratteristiche delle sostanze pericolose potenzialmente pertinenti utilizzate/prodotte dall'UP Sodiera e Derivati

Nome sostanza	Utilizzo/Impianto	Stato fisico	Quantitativi medi/annui (kg) Anno 2019	Indicazione di pericolo	Classi D.M. 95/2019				
					n.a.	1	2	3	4
Acido Solfammico 99,5%	Derivati	Solido	12.000	H315, H319, H412					H412
Acqua Ossigenata ST-35	Sodiera	Liquido	105.600	H302, H315, H318, H332, H335					H302-H332
Aldeide Formica 37 % stabilizzata	Sodiera	Liquido	2.300	H301, H311, H314, H317, H331, H335, H341, H350, H370, H318		H341-H350		H301-H311 H331-H370	
Ammoniaca soluzione 24,5%	Sodiera	Liquido	900.700	H314, H335, H412					H412
Attivante 90	Sodiera/Derivati	Liquido	0	H302, H318, H315					H302
CAT-FLOC™ 8103 PLUS	Derivati	Liquido	2.400	H412					H412
Inhibitor 6	Sodiera/Derivati	Liquido	800	H314, H318, H412					H412
Ipoclorito di Sodio, soluzione 12-16%	Sodiera/Derivati	Liquido	746.800	H290, H314, H400, H411			H400-H411		
Nalco 1806	Derivati	Liquido	2.980	H332, H314, H318, H317, H335					H332
Nalco 2510	Sodiera	Liquido	8.960	H302, H314, H317, H318, H332					H302-H332
Nalco 72310	Derivati	Liquido	1.040	H302, H332, H314, H318, H317, H335					H302 - H332
Nalco 7330	Sodiera	Liquido	230	H290, H314, H317, H318, H400, H410			H400-H410		
Nalco 3D TRASAR™ 3DT199	Sodiera	Liquido	280	H302, H314, H318, H411			H411		H302
Nalco 77443	Sodiera	Liquido	8	H332					H332
GRAFLOSCON C-SG 0 ULTRA KL * F180	Sodiera	Solido	1.800	H412					H412

Tabella 3 - Elenco e caratteristiche delle sostanze pericolose potenzialmente pertinenti utilizzate/prodotte dall'UP Perossidati

Nome sostanza	Utilizzo/Impianto	Stato fisico	Quantitativi medi/annui (kg) Anno 2019	Indicazione di pericolo	Classi D.M. 95/2019				
					n.a.	1	2	3	4
Hydrocarbons, C10, aromatics, < 1% naphthalene (Caromax 20LN)	Perossidati	Liquido	61.440	H304, H336, H411			H304-H411		
2 Amil-antrachinone	Perossidati	Solido	27.720	H302, H350, H410		H350	H410		H302
Acido Nitrico conc. 53%-67%	Perossidati	Liquido	149.500	H272, H290, H314, H331, H318, EUH071				H331	
Diesel (Gasolio autotrazione)	Perossidati	Liquido	19	H226, H304, H315, H332, H351, H373, H411		H351	H304-H411		H332
Ipoclorito di Sodio, soluzione 12% - 16%	Perossidati	Liquido	29.760	H290, H314, H400, H411, EUH031			H400-H411		
Nalco 2510	Perossidati	Liquido	0	H302, H314, H317, H318, H332					H302-H332
Nalco 7330	Perossidati	Liquido	50	H290, H314, H317, H318, H400, H410			H400-H410		
Nalco 3D TRASAR 3DT199	Perossidati	Liquido	75	H302, H314, H318, H411			H411		H302
PLUREX N (Agente estinguente)	Perossidati	Liquido	0	H315, H318, H412					H412
Hydrogen peroxide totale prodotta (al 100%) con riferimento a SDS Perossido d'idrogeno (>70%)	Perossidati	Liquido	31.320.000	H271, H302, H314, H318, H332, H335, H412					H302-H332-H412
OXYSTRONG 15% (PAA)	Perossidati	Liquido	3.520.000	H242, H290, H302, H312, H332, H314, H318, H335, H410			H410		H302-H312-H332
Catalizzatore spento non trattato dal processo AO (AQ/DBC)	Perossidati	Solido	0	H336, H411			H411		
Working Solution AQ/DBC (PO)	Perossidati	Liquido	114.600	H302, H304, H336, H410, EUH066			H304-H410		H302
INTEROX Crude Grade 40% Hydrogen Peroxide (al 100%)	Perossidati	Liquido	31.320.000	H302, H315, H318, H335, H401					H302-H332
Acqua ossigenata conc. 69.5-70.5 % CG70/2 (al 100%)	Perossidati - EG	Liquido	12.316.360	H271, H302, H332, H314, H318, H335, H412					H302-H332-H412
Acqua ossigenata di Grado Elettronico conc. 31% (al 100%)	Perossidati - EG	Liquido	9.458.731	H302, H332, H318					H302-H332
Acqua ossigenata conc. 69.5-70.5 % CG70/2 (al 100%)	Perossidati - EG	Liquido	2.503.700	H271, H302, H332, H314, H318, H335, H412					H302-H332-H412
Acqua ossigenata conc. < 50% (al 100%)	Perossidati - EG	Liquido	293.700	H271, H302, H332, H314, H318, H335, H412					H302-H332-H412

5.2 Identificazione delle sostanze pericolose pertinenti

La valutazione della pertinenza delle sostanze pericolose, indicate nelle **Tabelle 2 e 3**, intesa come effettiva possibilità, in via teorica, di determinare impatti sui terreni e sulle acque sotterranee, è stata effettuata, come previsto dall'Allegato 1 al D.M. 95/2019, attraverso i seguenti tre step:

- screening qualitativo delle suddette sostanze, in particolare si è valutato se queste possono concorrere a determinare impatti sui terreni e sulle acque sotterranee in virtù delle loro proprietà chimico-fisiche;
- valutazione delle caratteristiche geologiche ed idrogeologiche dell'area ove gli impianti sono installati al fine di stabilire se è plausibile escludere, qualora vi sia un rilascio di tali sostanze nell'ambiente, un potenziale impatto sui terreni e sulle acque sotterranee;
- valutazione delle caratteristiche dell'installazione IPPC e delle procedure di gestione delle sostanze pericolose (misure di contenimento, prevenzione degli incidenti, modalità e luogo di stoccaggio, utilizzo e trasporto all'interno del sito, ecc.), eseguendo dei sopralluoghi in sito finalizzati ad ispezionarne visivamente le condizioni, con particolare attenzione alle aree di stoccaggio e di manipolazione.

Sulla base delle valutazioni condotte non è stato possibile escludere che le seguenti sostanze, qualora rilasciate in ambiente, possano provocare un impatto sulle matrici ambientali terreni e acque sotterranee:

UP Sodiera e Derivati

- Ammoniaca soluzione 24,5%.

UP Perossidati

- Hydrocarbons, C10, aromatics, < 1% naphthalene (Caromax 20LN);
- 2 Amil-antrachinone;
- Working Solution AQ/DBC (PO).²

Tali sostanze, ai sensi del D.M. 95/2019, sono quindi definite "pertinenti"; pertanto, Solvay è obbligata a presentare alle autorità competenti la presente Relazione di Riferimento.

² Sostanza costituita da Hydrocarbons, C10, aromatics, < 1% naphthalene e 2 Amil-antrachinone

6. INDAGINI PER L'ACCERTAMENTO DELLO STATO QUALITATIVO ATTUALE DELLE MATRICI AMBIENTALI

Alla luce delle valutazioni condotte al fine di selezionare le sostanze pericolose pertinenti, Ramboll ha eseguito un piano di indagine nelle aree identificate come "centri di pericolo", con le modalità previste dall'Allegato 3 del D.M. 95/2019.

Il piano di Indagine ha previsto le seguenti attività:

- n. 17 saggi di scavo spinti sino ad una profondità di 1 m da p.c. (di cui n. 5 nell'UP Sodiera, SE01_RdR_SO ÷ SE05_RdR_SO, n. 12 nell'UP Perossidati, SE01_RdR_PS ÷ SE12_RdR_PS);
- prelievo ed analisi di n. 37 campioni di terreno naturale;
- prelievo ed analisi di n. 12 campioni di acque sotterranee dai piezometri esistenti (PZ SOD 13, PZ SOD 45, PZ SOD 46, PZ SOD 47, PZ SOD 48, PZ SOD 65, PZ SOD 66, T2 PZ 03, PZ INT 02, PZ INT 03, PZ INT 05 e PZ RIN 03) identificati sulla base dell'andamento della superficie piezometrica dell'area (**Allegato 2**).

L'ubicazione dei "centri di pericolo" e di conseguenza dei punti di indagine realizzati nelle aree dell'UP Sodiera e dell'UP Perossidati è sintetizzata rispettivamente nelle **Figure 9 e 10**, mentre in **Allegato 3** è riportata la ricostruzione delle stratigrafie dei saggi di scavo.

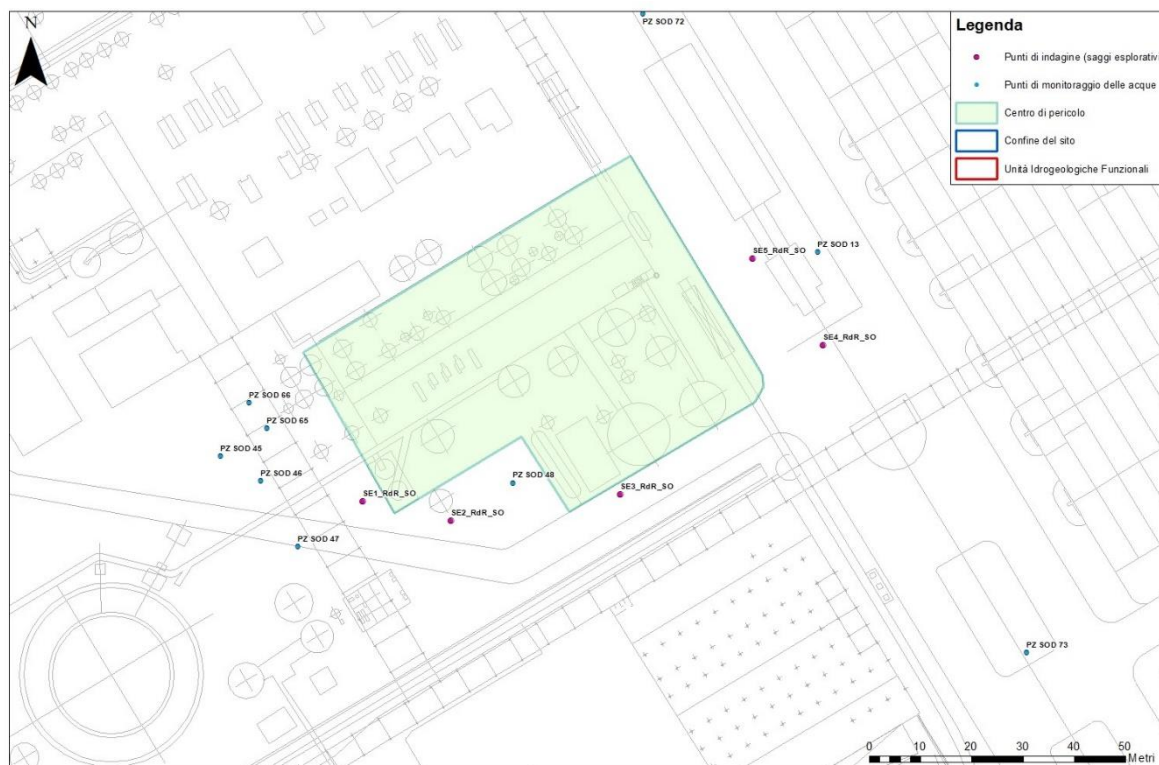


Figura 9: Ubicazione dei "Centri di pericolo" e delle indagini ambientali eseguiti nell'area dell'UP Sodiera

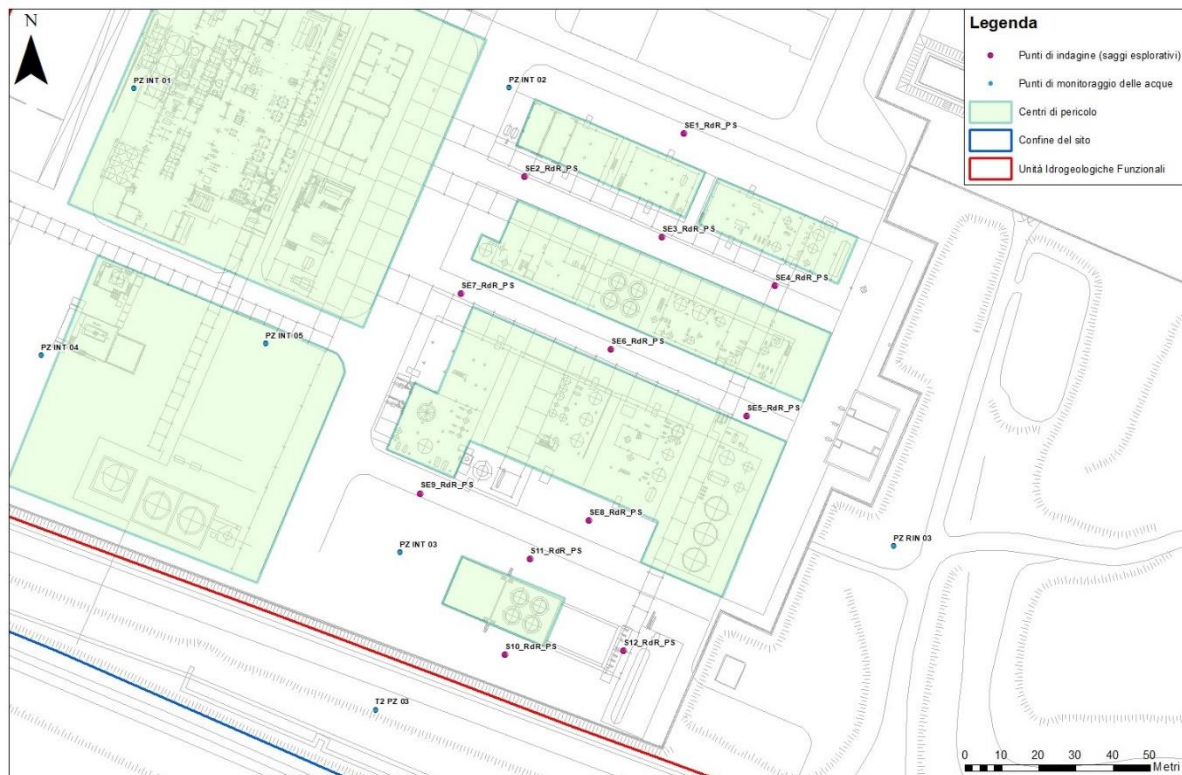


Figura 10: Ubicazione dei “Centri di pericolo” e delle indagini ambientali eseguiti nell’area dell’UP Perossidati

6.1 Attività di indagine

Tutte le attività di scavo, eseguite nel periodo 4÷8 luglio 2022, sono state eseguite sotto la supervisione del personale Ramboll e realizzate secondo procedure di buona pratica mirate ad evitare la diffusione della contaminazione in profondità ed i fenomeni di contaminazione incrociata.

6.1.1 Saggi di scavo

Nel giugno 2022, sono stati effettuati n. 17 saggi di scavo (SE01_RdR_SO ÷ SE05_RdR_SO e SE01_RdR_PS ÷ SE12_RdR_PS).

I saggi di scavo sono stati eseguiti con l’ausilio di un mini-escavatore fino alla profondità massima di 1 m da p.c. con lo scopo di individuare la natura del materiale presente in sito e di eseguire il campionamento delle matrici investigate ai fini della caratterizzazione ambientale.

6.2 Campionamento matrici ambientali

6.2.1 Campionamento terreni

Per il campionamento dei saggi di scavo è stato adottato il seguente schema di campionamento ai sensi del D.M. 95/2019:

- n. 1 campione di terreno, rappresentativo della profondità 0,0-0,2 m da p.c.,
- n. 1 campione di terreno rappresentativo della profondità 0,2-1,0 m da p.c.,

per un totale di n. 37 campioni di suolo insaturo (gli intervalli effettivi sono stati modificati in funzione della stratigrafia riscontrata in fase di perforazione).

Il campionamento dei terreni è stato eseguito adottando i seguenti accorgimenti:

- durante il campionamento, la composizione chimica del materiale prelevato non è stata alterata per surriscaldamento, dilavamento o contaminazione da parte di sostanze e/o attrezzature;
- il prelievo dei campioni di terreno è stato condotto, come previsto dall'Allegato 2 alla Parte IV del D.Lgs. 152/06 D. Lgs. n. 152/06, che stabilisce che "i campioni da portare a laboratorio dovranno essere privi della frazione maggiore di 2 cm (da scartare in campo)", selezionando, tramite setaccio, la frazione granulometrica di diametro inferiore a 2 cm;
- il campione è stato formato previa omogeneizzazione del materiale selezionato e adottando i metodi di quartatura riportati nelle linee guida di riferimento a livello nazionale ("Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati", APAT, 43/2006), al fine di ottenere aliquote simili da un determinato quantitativo di terreno (tale azione non è prevista per le analisi dei composti organici volatili);
- per la formazione del campione sono state utilizzate palette in acciaio inox e spatole opportunamente decontaminate, posizionando il materiale al di sopra di un telo impermeabile in polietilene e operando una preliminare omogeneizzazione del materiale;
- il materiale prelevato è stato immediatamente inserito in un idoneo contenitore di vetro munito di tappo a tenuta;
- il campione è stato identificato in modo univoco mediante etichetta adesiva riportante le seguenti informazioni: data di campionamento, sigla del sondaggio, profondità di prelievo, numero di progetto di riferimento;
- al fine di evitare la diffusione dell'eventuale contaminazione in profondità ed i fenomeni di contaminazione incrociata, tutte le attrezzature utilizzate sono state bonificate/decontaminate con idoneo detergente o sostituite prima di ogni successivo utilizzo;
- i campioni prelevati sono stati conservati al buio e in condizioni di refrigerazione, fino al momento dell'invio al laboratorio chimico;
- i campioni sono stati inviati al laboratorio di analisi accompagnati da relativa catena di custodia.

6.2.2 Campionamento acque

Nell'ambito della campagna delle acque sotterranee prevista ed eseguita nel mese di aprile 2022, sono stati prelevati n. 12 campioni di acque sotterranee in prossimità di piezometri esistenti (PZ SOD 13, PZ SOD 45, PZ SOD 46, PZ SOD 47, PZ SOD 48, PZ SOD 65, PZ SOD66, T2 PZ 03, PZ INT 02, PZ INT 03, PZ INT 05 e PZ RIN 03).

I campionamenti delle acque sotterranee sono stati eseguiti da tecnici specializzati, mentre le analisi dei campioni sono state effettuate da un laboratorio chimico accreditato dall'ente di certificazione ACCREDIA.

Al fine di permettere un prelievo rappresentativo delle reali condizioni chimico fisiche della falda, i campionamenti sono stati condotti sulla base delle seguenti specifiche:

- misura della soggiacenza della falda e della profondità di fondo foro mediante sonda freaticometrica centimetrata;
- calcolo del volume totale di acqua presente nel piezometro;
- posizionamento dell'elettropompa sommersa in corrispondenza del tratto filtrante del piezometro e avvio dello spurgo a bassa portata;

- monitoraggio dell'evoluzione dei parametri chimico fisici di interesse (pH, temperatura, conducibilità elettrica, potenziale redox ed ossigeno disciolto) mediante sonda multiparametrica con cella di flusso collegata alla tubazione di mandata della pompa;
- spurgo del piezometro fino ad emungimento di 3 volte il volume d'acqua precedentemente calcolato;
- ulteriore riduzione della portata della pompa ed annotazione dei parametri chimico fisici appena prima del campionamento;
- prelievo del campione ed etichettatura dei diversi contenitori;
- conservazione del campione in luogo refrigerato fino alla consegna dello stesso al laboratorio incaricato delle analisi;
- decontaminazione o sostituzione di tutto il materiale utilizzato (pompa sommersa, tubazione di mandata, cella di flusso ecc.).

6.3 Protocollo analitico

6.3.1 Profilo analitico ricercato sui campioni di terreno

Sui campioni prelevati sono stati ricercati i protocolli analitici riportati nelle tabelle seguenti, diversificati in funzione della tipologia di sostanze pertinenti stoccate/utilizzate nei "Centri di pericolo" individuati.

Si precisa che gli analiti da ricercare per ciascuna sostanza pertinente sono stati identificati sulla base delle relative schede di sicurezza.

La determinazione di tutti gli analiti è stata condotta presso il laboratorio Ecol Studio S.p.A. (nel seguito Ecol Studio), laboratorio leader nell'esecuzione delle analisi chimiche in campo ambientale.

Tabella 4 – Protocollo analitico applicato al CENTRO di PERICOLO dell'UP Sodiera	
Analita	Metodica analitica
Preparativa	
pH	DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 Met III.1
Frazione granulometrica da 2 cm a 2 mm	DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 Met II.1
Residuo secco a 105 °C	DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 Met II.2
Curva granulometrica (essiccazione e sedimentazione)	UNI EN ISO 17892-4
Frazione carbonio organico	UNI EN 15936 2022
Composti ricercati nei punti SE01_RdR_SO ÷ SE05_RdR_SO	
Azoto Ammoniacale ³	DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 Met XIV.6

³ Per determinare l'eventuale presenza di Ammoniaca nei campioni di terreno prelevati è stato ricercato il parametro Azoto Ammoniacale

Tabella 5 – Protocollo analitico applicato ai diversi CENTRI di PERICOLO dell'UP Perossidati	
Analita	Metodica analitica
Preparativa	
pH	DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 Met III.1
Frazione granulometrica da 2 cm a 2 mm	DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 Met II.1
Residuo secco a 105 °C	DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 Met II.2
Curva granulometrica (essiccazione e sedimentazione)	UNI EN ISO 17892-4
Frazione carbonio organico	UNI EN 15936 2022
Composti ricercati nei punti SE01_RdR_PS ÷ SE12_RdR_PS	
Solvente idrocarburico aromatico C9- C10 ⁴	EPA 5021 A 2014 + EPA 8260 D2018
Amilantrachinone	EPA 3545 A 2007 + EPA 3620C 2014 + EPA 8270E 2018

⁴ I'Hydrocarbons, C10, aromatics, < 1% naphthalene (Caromax 20LN) è costituito da molecole aromatiche con 10 atomi di Carbonio, di conseguenza, al fine di determinarne l'eventuale presenza nei campioni prelevati è stato ricercato il parametro "Solvente idrocarburico aromatico C9- C10".

6.3.2 Profilo analitico ricercato nei campioni di acque sotterranee

Come per i terreni, sui campioni di acque sotterranee prelevati sono stati ricercati i protocolli analitici riportati nelle tabelle seguenti, diversificati in funzione della tipologia di sostanze pertinenti stoccate/utilizzate nei "Centri di pericolo" individuati e della direzione di falda.

Si precisa che gli analiti da ricercare per ciascuna sostanza pertinente sono stati identificati sulla base delle relative schede di sicurezza.

Lo Ione ammonio è un parametro ricercato nell'ambito del monitoraggio periodico delle acque sotterranee del sito, la sua determinazione è stata condotta presso il laboratorio Chelab S.r.l..

La determinazione degli analiti Solvente idrocarburico aromatico C9- C10 e Amilantrachinone è stata condotta presso il laboratorio Ecol Studio S.p.A. (nel seguito Ecol Studio), laboratorio leader nell'esecuzione delle analisi chimiche in campo ambientale.

Tabella 6 – Protocollo analitico applicato al CENTRO DI PERICOLO dell'UP Sodiera (acque sotterranee)

Analita	Note
Composti ricercati nei piezometri PZ SOD 13, PZ SOD 45, PZ SOD 46, PZ SOD 47, PZ SOD 48, PZ SOD 65 e PZ SOD66	
Ione ammonio ⁵	Parametro di interesse del pacchetto analitico Sup 1 ⁶

Tabella 7 – Protocollo analitico applicato ai diversi CENTRI DI PERICOLO dell'UP Perossidati (acque sotterranee)

Analita	Note
Composti ricercati nei piezometri T2 PZ 03, PZ INT 02, PZ INT 03, PZ INT 05 e PZ RIN 03	
Solvente idrocarburico aromatico C9- C10 ⁷	-
Amilantrachinone	-

⁵ Per determinare l'eventuale presenza di Ammoniaca nei campioni delle acque prelevati è stato ricercato il parametro Ione ammonio

⁶ Pacchetto analitico del Piano di Monitoraggio e Controllo delle attività di bonifica delle acque di falda (PMC) concordato con ARPAT

⁷ l'Hydrocarbons, C10, aromatics, < 1% naphthalene (Caromax 20LN) è costituito da molecole aromatiche con 10 atomi di Carbonio, di conseguenza, al fine di determinarne l'eventuale presenza nei campioni prelevati è stato ricercato il parametro "Solvente idrocarburico aromatico C9- C10".

7. RISULTATI DELLE INDAGINI CONDOTTE

Le indagini e i monitoraggi descritti nel **Capitolo 6** hanno permesso di ricostruire per ciascuna area indagata la sequenza lito-stratigrafica a scala locale e di ottenere informazioni in merito alla distribuzione delle sostanze pertinenti identificate nelle matrici ambientali terreni e acque sotterranee.

7.1 Ricostruzione lito-stratigrafica a scala locale

L'esecuzione degli scavi presso i Centri di pericolo ha permesso di delineare le caratteristiche e la sequenza geologica dei terreni a scala locale, in corrispondenza delle diverse aree di interesse.

Più nel dettaglio, l'area dell'UP Sodiera risulta caratterizzata mediamente dalla presenza di ghiaia sabbiosa, debolmente limosa, fino alla profondità di 1,0 m da p.c..

L'area dell'UP Perossidati risulta caratterizzata mediamente dalla presenza di ghiaia sabbiosa limosa e sabbia ghiaiosa, fino alla profondità di 1,0 m da p.c..

I log stratigrafici sono riportati in **Allegato 3** mentre i rapporti di prova, rappresentanti le curve granulometriche, sono riportati in **Allegato 7**.

7.2 Risultati analitici sui campioni di terreno

I risultati analitici dei campioni di terreno sono riportati nelle tabelle in **Allegato 4** e **5**, mentre i relativi rapporti di prova di laboratorio sono riportati in **Allegato 7**.

L'Azoto ammoniacale, il Solvente idrocarburico aromatico C9-C10, n.d. (Caromax) e l'Amilantrachinone non sono presenti nella banca dati ISS-INAIL, non è stato quindi possibile il confronto con i valori limite di Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC) fissati nella Colonna B della Tabella 1 dell'Allegato 5 (*"Concentrazione Soglia di Contaminazione nel suolo, nel sottosuolo e nelle acque sotterranee in relazione alla specifica destinazione d'uso dei siti"*) del Titolo V, Parte Quarta, del D.Lgs. n. 152/06 e s.m.i., per i siti a destinazione d'uso "commerciale e industriale" in considerazione dell'attuale utilizzo delle aree o con i valori proposti dall'Istituto Superiore della Sanità (ISS).

Dai risultati ottenuti emerge quanto segue:

- le concentrazioni di Azoto ammoniacale (ricercato nell'UP Sodiera) sono comprese tra 79 mg/kg ss. e 180 mg/kg s.s.;
- le concentrazioni di Solvente idrocarburico aromatico C9- C10, n.d. (Caromax) in tutti i campioni risultano inferiori ai limiti di rilevabilità;
- le concentrazioni di Amilantrachinone risultano inferiori ai limiti di rilevabilità, eccezion fatta per i campioni SE1 _RDR_PS-B (12 mg/kg s.s.), SE4 _RDR_PS-B (16 mg/kg s.s.) e SE11 _RDR_PS-A (5,3 mg/kg s.s.).

7.3 Risultati analitici sui campioni di acque sotterranee

Per quanto concerne le acque sotterranee, nell'ambito della procedura di caratterizzazione e bonifica del sito di Rosignano vengono condotte 2 campagne di monitoraggio/anno da Solvay (in qualità di titolare della procedura).

Nel corso della campagna di monitoraggio di aprile 2022, sui piezometri selezionati nell'intorno dei centri di pericolo identificati sono state ricercate le sostanze pertinenti identificate (rif. **Tabella 6** e **Tabella 7**).

Per il parametro Ione ammonio è stato riscontrato il superamento del valore proposto da ISS (pari a 0,5 mg/l) in tutti i punti di monitoraggio individuati nell'intorno del Centro di Pericolo dell'UP Sodiera. Più nel dettaglio i valori rilevati sono compresi tra 1,75 e 1920 mg/l.

Lo Ione ammonio è considerato un analita di interesse per l'area UIF1 dello stabilimento: il quadro riscontrato nel corso della campagna di monitoraggio di aprile 2022 è in linea con quanto già delineato nel corso di campagne di monitoraggio precedentemente realizzate.

Per i parametri Solvente idrocarburico aromatico C9-C10, n.d. (Caromax) e Amilantrachinone (ricercati nell'intorno dei centri di pericolo dell'UP Perossidati) sono stati riscontrati valori inferiori al limite di rilevabilità strumentale.

8. INTERVENTI IN ATTO PRESSO L'UNITÀ IDROGEOLOGICA FUNZIONALE 1 E 2

L'unità Idrogeologica Funzionale 1 e l'unità Idrogeologica Funzionale 2, così come il resto dello stabilimento industriale di Rosignano, sono inserite in una procedura tecnico-amministrativa di bonifica secondo quanto previsto dal D. Lgs. 152/2006 e s.m.i.

Nello specifico, la UIF1 e la UIF2 ricadono nel Sistema Informativo Siti interessati da procedimento di BONifica (SISBON) della Regione Toscana con i codici LI068a e LI068b (rispettivamente UIF1 e UIF2 - matrice terreni), LI068d (la porzione a SE della UIF2 - matrice acque sotterranee-acquifero profondo) e, così come da proposta avanzata dalla società Solvay Chimica Italia S.p.A. per unificare i procedimenti legati all'acquifero superficiale, LI068e (matrice acque sotterranee-acquifero superficiale).

Le procedure di caratterizzazione e bonifica sono state avviate per la UIF1 e per la UIF2 a partire dall'anno 2002, e si sono successivamente sviluppate attraverso gli step tecnici e amministrativi introdotti con l'emanazione del D. Lgs. 152/2006.

Per quanto riguarda la matrice terreni, sono state condotte indagini di caratterizzazione in diverse fasi nel corso degli anni e, attualmente, è in fase di predisposizione un ulteriore approfondimento di indagine, resosi necessario anche alla luce di alcune modifiche legislative recentemente introdotte (relative in particolare alla gestione dei cosiddetti "materiali di riporto" all'interno della procedura tecnico-amministrativa prevista dall'art. 242 del D. Lgs. 152/2006).

Tale approfondimento di indagine porterà, per quanto riguarda la UIF2, all'ottenimento di tutti gli elementi necessari alla predisposizione dell'Analisi di Rischio sito specifica per la matrice terreni, attraverso la quale si determinerà l'eventuale necessità di implementare degli interventi di Messa in Sicurezza o Bonifica.

Per quanto riguarda la UIF1, al contrario, l'Analisi di Rischio per la matrice terreni e il conseguente Progetto di Messa in Sicurezza Operativa sono già stati approvati dalla Conferenza dei Servizi, rispettivamente, con i decreti del Comune di Rosignano Marittimo n. 2502 del 30 dicembre 2016 e n. 2321 del 19 settembre 2017 (una successiva variante del progetto è stata approvata con Decreto n. 666 del 9 aprile 2018).

Per quanto riguarda invece le acque sotterranee, con riferimento sia all'acquifero superficiale che all'acquifero profondo, l'Analisi di Rischio sito specifica è stata presentata e approvata da arte delle Autorità competenti con Decreto n. 181 del 7 novembre 2012, e con successivo aggiornamento approvato con Decreto n. 2742 del 20 novembre 2019, ed è inoltre stato approvato, con Decreto del Comune di Rosignano Marittimo n. 195 del 18 novembre 2013, il Progetto Operativo di Bonifica.

Il principale intervento di Messa in Sicurezza Operativa e Bonifica delle UIF consiste in una barriera idraulica in configurazione Pump&Treat, ossia una serie di pozzi attrezzati con elettropompe sommerse che emungono acqua di falda in continuo e la inviano a riserve intermedie, dalle quali la stessa viene poi riutilizzata nei cicli produttivi dello stabilimento. Le acque della falda profonda, nonché di uno dei pozzi presenti in UIF2, prima di raggiungere le succitate riserve intermedie, sono preventivamente convogliate all'impianto "Trattamento Acque di Falda" (TAF), situato nella UIF3.

9. CONCLUSIONI

In data 10 settembre 2019 è entrato in vigore il Decreto del MATTM n. 95 che stabilisce le modalità per la redazione della Relazione di Riferimento di cui all'art. 5 comma 1, lettera v-bis del D. Lgs. 152/06 e s.m.i., e prevede all'art. 4 che, fuori dai casi in cui la presentazione della relazione di riferimento è obbligatoria ai sensi dell'articolo 3, comma 1, lettera a) e b), la sussistenza dell'obbligo di presentazione della Relazione di Riferimento venga verificata applicando la procedura di cui all'Allegato 1, presentandone gli esiti all'Autorità competente.

Nel caso specifico, Solvay, essendo gestore di impianti che non ricadono all'interno delle categorie indicate alle lettere a) e b) del comma 1 dell'art. 3 del D.M. 95/2019, ha incaricato Ramboll di valutare la sussistenza dell'obbligo di presentazione della Relazione di Riferimento per le Unità Produttive "Sodiera e Derivati" e "Perossidati".

Ramboll, facendo seguito alla richiesta di Solvay e ottemperando a quanto indicato nell'Articolo 5 e nell'Allegato 2 al D.M. 95/2019, ha pertanto:

- 1) identificato le sostanze pericolose che vengono usate, prodotte o rilasciate (o generate quale prodotto intermedio di degradazione) dagli impianti in base alla classificazione del regolamento CE 1272/2008 (CLP) (Capitolo 5);
- 2) determinato, per ciascuna sostanza avente indicazione di pericolo citata in secondo quanto riportato nell'Allegato 1 del D.M. 95/2019 (v. Tabella 1, colonna 2, nel Capitolo 2), la massima quantità di sostanza utilizzata, prodotta e/o rilasciata (o generata quale prodotto intermedio di degradazione) dall'impianto riferita all'anno 2019, e confrontato tali quantitativi con il relativo valore soglia (v. Tabella 1, colonna 3, nel Capitolo 2);
- 3) valutato, per ciascuna sostanza che ha determinato o concorso a determinare il superamento delle soglie di cui al punto precedente, e pertanto identificata come potenzialmente pertinente, la possibilità di determinare impatti, in via teorica, sul sottosuolo, considerando:
 - le proprietà chimico fisiche (Paragrafo 6.2.1);
 - le caratteristiche geologiche e idrogeologiche dell'area del sito (Capitolo 4 e Paragrafo 6.2.2);
 - le misure di gestione (misure di contenimento, prevenzione degli incidenti, modalità di movimentazione e stoccaggio, pipelines, ecc.) a protezione dei terreni e delle acque sotterranee; tali misure sono state verificate e valutate anche attraverso un apposito sopralluogo (Paragrafo 6.2.3).

Le valutazioni condotte non hanno permesso di escludere che le seguenti sostanze, qualora vengano rilasciate in ambiente, possano provocare un impatto sulle matrici ambientali terreni e acque sotterranee:

UP Sodiera e Derivati

- Ammoniaca soluzione 24,5%.

UP Perossidati

- Hydrocarbons, C10, aromatics, < 1% naphthalene (Caromax 20LN);
- 2 Amil-antrachinone;
- Working Solution AQ/DBC (PO).

Le suddette valutazioni, illustrate nel documento "*Relazione di Valutazione della Sussistenza dell'Obbligo di Presentazione della Relazione di Riferimento ai sensi del D.M. 95/2019. Società Solvay Chimica Italia S.p.A. – Stabilimento di Rosignano Marittimo (LI)*" (Ramboll, maggio 2022),

trasMESSO agli Enti competenti in data 9 maggio 2022, hanno permesso di verificare la sussistenza dell'obbligo di presentazione della Relazione di Riferimento.

Di conseguenza Solvay ha incaricato Ramboll di predisporre la presente Relazione di Riferimento da trasmettere alle autorità competenti entro il 30 settembre 2022 contenente, in particolare, la descrizione delle indagini condotte e dei risultati raccolti per verificare la presenza delle sostanze pertinenti nelle matrici ambientali terreni e acque sotterranee.

Per quanto riguarda i terreni, l'indagine ambientale è stata caratterizzata dall'esecuzione di n. 17 saggi di scavo fino ad una profondità di 1 m da p.c. (di cui n. 5 nell'UP Sodiera, SE1_RdR_SO ÷ SE5_RdR_SO, n. 12 nell'UP Perossidati, SE1_RdR_PS ÷ SE12_RdR_PS), con le modalità presentate nel Paragrafo 6.1. Da essi sono stati prelevati un totale di n. 37 campioni di terreno, secondo le disposizioni del D.M. 95/2019, che sono stati sottoposti ad analisi di laboratorio per la determinazione dei protocolli analitici sopra descritti, diversificati in funzione della tipologia di sostanze pertinenti prodotte, stoccate e/o manipolate nelle aree indagate.

I parametri ricercati (Azoto ammoniacale, Solvente idrocarburico aromatico C9-C10 e Amilantrachinone) non sono presenti nella banca dati ISS-INAIL e pertanto non è stato possibile eseguire un confronto con i valori limite di Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC) fissati nella Colonna B della Tabella 1 dell'Allegato 5 (*"Concentrazione Soglia di Contaminazione nel suolo, nel sottosuolo e nelle acque sotterranee in relazione alla specifica destinazione d'uso dei siti"*) del Titolo V, Parte Quarta, del D.Lgs. n. 152/06 e s.m.i., per i siti a destinazione d'uso "commerciale e industriale" in considerazione dell'attuale utilizzo delle aree o con i valori proposti dall'Istituto Superiore della Sanità (ISS).

Dai risultati ottenuti emerge quanto segue:

- le concentrazioni di Azoto ammoniacale (ricercato nell'UP Sodiera) sono comprese tra 79 mg/kg e 180 mg/kg;
- le concentrazioni di Solvente idrocarburico aromatico C9- C10, n.d. (Caromax) in tutti i campioni, risultano inferiori ai limiti di rilevabilità;
- le concentrazioni di Amilantrachinone risultano inferiori ai limiti di rilevabilità, eccezion fatta per i campioni SE 1 _RDR_PS-B, SE 4 _RDR_PS-B e SE 11 _RDR_PS-A (rispettivamente pari a 12, 16 e 5,3 mg/kg).

Per quanto concerne le acque sotterranee, nel corso della campagna di monitoraggio di aprile 2022 (condotta nell'ambito della procedura di caratterizzazione e bonifica del sito di Rosignano), su 12 piezometri selezionati (PZ SOD 13, PZ SOD 45, PZ SOD 46, PZ SOD 47, PZ SOD 48, PZ SOD 65, PZ SOD66, T2 PZ 03, PZ INT 02, PZ INT 03, PZ INT 05 e PZ RIN 03) nell'intorno dei centri di pericolo definiti sono state ricercate le sostanze pertinenti individuate.

I risultati analitici raccolti hanno messo in evidenza che il parametro Ione ammonio presenta concentrazioni superiori al valore proposto da ISS in tutti i piezometri campionati (PZ SOD 13, PZ SOD 45, PZ SOD 46, PZ SOD 47, PZ SOD 48, PZ SOD 65, PZ SOD66): il quadro riscontrato nel corso della campagna di monitoraggio di aprile 2022 è in linea con quanto già delineato nel corso delle campagne di monitoraggio precedenti condotte nell'ambito della procedura di caratterizzazione e bonifica del sito.

I parametri Solvente idrocarburico aromatico C9-C10, n.d. (Caromax) e Amilantrachinone (ricercati nell'intorno dei centri di pericolo dell'UP Perossidati) presentano valori inferiori al limite di rilevabilità strumentale.

I superamenti delle CSC dello Ione ammonio riscontrato nelle acque sotterranee sono gestiti all'interno della procedura di caratterizzazione e bonifica delle acque sotterranee del sito che è attualmente nella fase di Messa in Sicurezza Operativa (MiSO) e Bonifica. Presso il sito sono infatti attivi un sistema di Pump & Treat costituito da una barriera idraulica e da un impianto di Trattamento delle Acque di Falda (TAF).

FIGURE

ALLEGATI