



Via PEC

Spett.le

**Ministero dell'Ambiente e della Tutela  
del Territorio e del Mare**  
Direzione generale per le valutazioni e le  
autorizzazioni ambientali (DVA)

e p.c.

**Commissione Istruttoria IPPC**

**ISPRA**

FPo - Rosignano, 18 dicembre 2017

**Oggetto: risposta alla richiesta come da par. 6, punto 1 del PIC ID  
127/961 e 127/1070**

**Riferim.: DVA-6447 del 17/03/2017 (m\_amte.DVA.REGISTRO  
UFFICIALE.U.0006447.17-03-2017)**

La Scrivente, in risposta a quanto richiesto dal PIC sopra citato, e dopo avere avuto in argomento la concessione di una proroga di 3 mesi per la tempistica della risposta (esito incontro a Firenze 23 maggio 2017, verbale Protocollo n. 33681 del 06/07/2017), invia in allegato la relazione tecnica di dettaglio.

Cordiali saluti.

Il Referente A.I.A.

(POSAR dr. Francesco)

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Francesco Posar', written in a cursive style.

Allegati: c.s.d.

## **RICHIESTA come da PIC DVA-6447 del 17/03/2017**

(m\_amte.DVA.REGISTRO UFFICIALE.U.0006447.17-03-2017)

- 1. Il Gestore fornirà, entro sei mesi dalla pubblicazione del presente provvedimento, una relazione dettagliata utile a motivare l'utilizzo di acqua di mare per la complessazione dei metalli presenti nelle acque effluenti dai vari reparti produttivi dell' U.P. Sodiera. Tale relazione dovrà contenere, tra l'altro, i risultati di specifiche misurazioni in ingresso e in uscita dagli impianti, che attestino l'effettiva complessazione dei metalli da parte dell'acqua di mare. Tali misurazioni dovranno essere effettuate in accordo con l'Autorità di controllo.*

### **Relazione**

Il Gestore ha predisposto una serie di prove di laboratorio per rispondere alla richiesta espressa nel PIC.

In particolare, dovendo dimostrare che la diminuzione di concentrazione del piombo solubile nel flusso di scarico “liquido DS” non è dovuta solo alla diminuzione di concentrazione derivante dall’aggiunta di acqua mare allo stesso liquido DS, ma prevalentemente a una coprecipitazione indotta dai bicarbonati presenti nella stessa acqua di mare, il Gestore ha scelto di effettuare le prove sulla sola parte solubile dell’effluente in oggetto, scegliendo, per maggior facilità di campionamento e conseguente rappresentatività del campione, il flusso in uscita dal decantatore DCDS (decantatore uscita distillazione) verso il settore di produzione del cloruro di calcio. Questo ha permesso di prelevare un campione rappresentativo dello scarico “liquido DS” già parzialmente privato della parte di solidi in sospensione, solidi che avrebbero causato maggiori difficoltà nella filtrazione del campione.

In effetti è di fondamentale importanza, una volta prelevato il campione e trasportato rapidamente in laboratorio, effettuare le operazioni nel più breve lasso di tempo per mantenere costante la temperatura del campione e simulare effettivamente quanto avviene all’interno del flusso di scarico quando tale liquido DS incontra l’acqua di mare.

Le operazioni effettuate sono state le seguenti:

1. ciascun campione prelevato è stato trasportato subito in laboratorio all’interno di un contenitore isolato termicamente e, dopo averne misurato pH e temperatura, immediatamente filtrato sotto vuoto con un filtro da 0,45  $\mu$ .
2. il filtrato è stato suddiviso in 3 aliquote:
  - ✓ “Tal Quale filtrato”, la cui aliquota è stata acidificata opportunamente con acido cloridrico concentrato fino a scomparsa dello svolgimento di anidride carbonica;
  - ✓ “3:1”, la cui aliquota è stata miscelata con una quantità opportuna di acqua di mare in modo da ottenere un rapporto acqua di mare/campione 3:1; tale campione è stato sottoposto ad agitazione per circa 3 minuti e quindi filtrato nuovamente; la soluzione risultante è stata acidificata come sopra;

- ✓ “5:1”: la cui aliquota è stata miscelata con una quantità opportuna di acqua di mare in modo da ottenere un rapporto acqua di mare/campione 5:1; tale campione è stato sottoposto ad agitazione per circa 3 minuti e quindi filtrato nuovamente; la soluzione risultante è stata acidificata come sopra.

Per le prove è stata utilizzata acqua di mare, prelevata dalla vasca di ingresso verso lo stabilimento, poi conservata in laboratorio e regolarmente rinnovata ogni settimana, quindi pronta all'uso nel momento in cui necessaria. La sua temperatura al momento dell'utilizzo è risultata essere compresa tra 21 a 25°C e il pH tra 8,1 e 8,5.

Per tutte le soluzioni ottenute la variazione di volume derivante dall'aggiunta di acido cloridrico è stata considerata ininfluenza ai fini della prova.

Su ciascuno dei campioni suddetti è stata effettuata l'analisi di piombo con tecnica di voltammetria di stripping anodico su elettrodo a goccia di mercurio, senza ulteriori diluizioni.

Di seguito la tabella di riepilogo pH e temperatura dei campioni prelevati per le analisi.

#### **Temperatura e pH dei campioni di liquido DS prelevati in DCDS**

<b>Numero prova</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>pH</b>
<b>Prova 1</b>	72	9.5
<b>Prova 2</b>	70	9.6
<b>Prova 3</b>	69	9.9
<b>Prova 4</b>	67	9.9
<b>Prova 5</b>	70	9.8
<b>Prova 6</b>	68	10.3
<b>Prova 7</b>	72	9.8
<b>Prova 8</b>	70	9.3
<b>Prova 9</b>	72	9.8

Di seguito la tabella riportante i risultati ottenuti ed in particolare:

- valori reali del piombo solubile sul campione tal quale filtrato;
- per ogni rapporto di miscelazione:
  - valori in piombo teorico calcolati a seguito della semplice aggiunta di acqua di mare, nell'ipotesi di alcuna complessazione del piombo;
  - valori in piombo realmente misurati, completi dei loro limiti di confidenza

Numero prova	Tal quale filtrato	3:1		5:1	
	<i>Pb (ppb)</i>	<i>Pb teorico (ppb)</i>	<i>Pb misurato (ppb)</i>	<i>Pb teorico (ppb)</i>	<i>Pb misurato (ppb)</i>
<b>Prova 1</b>	<b>528 ± 56</b>	132	<b>14 ± 2</b>	88	<b>13 ± 2</b>
<b>Prova 2</b>	<b>522 ± 13</b>	131	< 5	87	< 5
<b>Prova 3</b>	<b>285 ± 19</b>	71	< 5	47	< 5
<b>Prova 4</b>	<b>632 ± 31</b>	158	< 5	105	< 5
<b>Prova 5</b>	<b>530 ± 71</b>	131	<b>12 ± 2</b>	88	<b>23 ± 1</b>
<b>Prova 6</b>	<b>400 ± 16</b>	100	< 5	67	< 5
<b>Prova 7</b>	<b>567 ± 62</b>	142	< 5	94	< 5
<b>Prova 8</b>	<b>419 ± 39</b>	105	<b>35 ± 3</b>	70	< 5
<b>Prova 9</b>	<b>1138 ± 31</b>	284	< 10	190	< 10

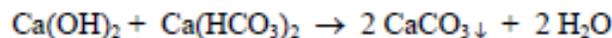
Dal confronto dei valori tra piombo teorico e piombo misurato è ben evidente che l'azione dell'acqua di mare non determina solo una diminuzione della concentrazione per semplice miscelazione, ma soprattutto una complessazione evidente del piombo, il quale dalla fase solubile precipita ulteriormente in fase solida.

I risultati sopra ottenuti sono in accordo con quanto descritto nelle Bref Soda Ash a proposito della parte "aggiustamento di pH" del paragrafo 2.3.10.3.2 (Bref "Large Volume Inorganic Chemicals"), come di seguito riportato.

### 2.3.10.3.2 Adjustment of pH

The typical pH value of the raw effluent is higher than 11.5 due to the alkalinity of OH<sup>-</sup> ions contained in Ca(OH)<sub>2</sub>. Theoretically, the pH adjustment of such an effluent can be achieved either by mixing, in open channels or basins, with natural or raw waters containing dissolved calcium bicarbonate, by reacting with gas containing CO<sub>2</sub> (for example, flue-gas from power units), in pH adjustment columns or by other pH adjustment mechanisms, if acid solutions or acids waste waters are available.

In practice, the pH adjustment of soda ash waste water is usually achieved by mixing it with natural water according to the following mechanism:



Waste water is mixed with available natural water (either cooling waters after use or surface waters: river, channel, lake, sea or undergroundwater, etc.) in a typical ratio natural water/waste water at 5:1 to 10:1. The CaCO<sub>3</sub> particles formed are discharged or settled in ponds, in natural or artificial lakes or in a dedicated channel of the waterway or estuary.

Appropriate hydraulic retention time for settling in quiescent waters is usually 6 to 8 hours. Periodic removal of settled particles is achieved by dredging where the speed of the existing stream is not sufficient to keep the particles in suspension up to settling zones (e.g. the sea). This method offers numerous advantages: the pH adjustment mechanism is efficient and reliable, no consumption of supplementary reactants is needed, the settled particles are inert, and finally neither complex mixing and decanting equipment nor instrumentation and monitoring are needed.

L'abbassamento di pH del flusso di scarico "sodiera" è causato dall'acqua di mare attraverso il duplice effetto di miscelazione e di reazione dei bicarbonati presenti nella stessa acqua di mare con l'eccesso di calce idrata presente nel liquido DS, come descritto nella reazione suddetta.

Infatti nelle prove effettuate si è osservato che:

- i pH delle soluzioni tal quali sono risultati in un range compreso tra 10,5 e 11,2;
- i pH delle soluzioni risultanti dall'aggiunta di acqua di mare al campione in rapporto 3:1 sono risultati in un range compreso tra 9,4 e 10;
- i pH delle soluzioni risultanti dall'aggiunta di acqua di mare al campione in rapporto 5:1 sono risultati in un range compreso tra 9,1 e 10.

L'abbassamento di pH e la presenza di carbonati sono dunque alla base della complessazione/precipitazione del piombo.

Dai risultati ottenuti e da quanto scritto nelle BREF sopracitate, risulta che la quantità di acqua di mare prevista da inviare al condensatore deve essere compresa tra 3.000 e 3.500 m<sup>3</sup>/h, come già comunicato in precedenza il 28 ottobre 2016.

Occorre precisare che i risultati di tali prove sono stati ottenuti in laboratorio, in condizioni di perfetta miscelazione e con tutte le accortezze del caso. La situazione effettiva di processo, che prevede la miscelazione tra liquido DS e acqua di mare all'interno di un semplice canale industriale, di una certa dimensione, risulta essere ben più complessa e meno efficiente.