

# Rapporto Conclusivo della Attività di Controllo Ordinario – Anno 2017

ATTIVITÀ ISPETTIVA AI SENSI DEL D.LGS. n.152/2006 e s.m.i.  
(art.29-decies)

Stabilimento

**Acciaieria Arvedi S.p.A.**

**Trieste**

Decreto AIA n. 96 dd. 27/01/2016



## Allegato 7

**Comunicazione del gestore del 10/07/2017 di modifiche non sostanziali agli  
scarichi S1 e S2 per inserimento impianto trattamento acque cokeria  
(estratto)**

**30/08/2017**



#### 4.2 Modifica migliorativa scarichi idrici S1 e S2 per inserimento nuova sezione di trattamento acque di cokeria per rimozione Selenio.

Da un punto di vista industriale, il selenio è presente nelle acque di processo e reflue, in particolare, relative agli impianti termoelettrici, a quelli di estrazione mineraria, a quelli siderurgici ed a tutti quegli impianti in cui si fa largo uso di combustibili fossili (Yan, et al., 2001). Nelle centrali a carbone, ad esempio, vengono rilasciate significative quantità di selenio nei fumi durante la combustione. Tale elemento viene poi trascinato nei fumi della combustione come biossido di selenio ed una parte finisce solubilizzata nell'acqua di lavaggio dei fumi dell'impianto di trattamento. Stesso discorso vale per gli impianti di distillazione del carbone fossile per la produzione di coke (Zhong, Cao, Li, Xie, & Pan, 2011).

Le caratteristiche del carbone fossile sono influenzate, oltre che dalla natura e dal tipo dei vegetali originari, anche dalle condizioni esistenti durante e dopo la deposizione nel giacimento. Per questo motivo, il contenuto di oligoelementi (compreso il selenio) nel carbone in carica nei forni a coke varia ampiamente: questo influenza i rilasci del selenio nelle acque di condensazione e di esubero (Konyeczynski, Zayusz-Zubek, & Jablonska, 2011).

La presenza del selenio nei carboni è ampiamente documentata in letteratura (Speight, 2015). Nell'estrazione dei carboni e dei bitumi, i rilasci di selenio nell'ambiente possono essere prodotti principalmente attraverso rocce di scarto ed attraverso superfici di decantazione e/o pozzi minerari. Mediante dilavamento (ad esempio, per azione delle acque meteoriche), il selenio può poi essere rilasciato in fiumi ed in torrenti: questo ha provocato danni per decine di milioni di dollari per l'industria del carbone statunitense, costretta a pagare tali somme per risolvere le controversie con i gruppi ambientalisti per il rilascio di selenio in corsi d'acqua vicini alle rispettive operazioni di estrazione del carbone. Tale problematica è presente anche nell'estrazione dei carboni fossili sul versante canadese, ad esempio nel caso dell'industria estrattiva nelle immediate vicinanze del fiume Elk River (Hume, 2014).



Nelle miniere di metalli e minerali (esempio oro, rame, uranio) i rilasci di selenio nell'ambiente possono essere prodotti sia attraverso le rocce di scarto che attraverso la decantazione attraverso superfici (aree di rilascio) o pozzo minerario, e/o tramite un processo di estrazione dei minerali per concentrazione e recupero di metalli di interesse.

L'impianto di trattamento gas di cokeria dello stabilimento Acciaieria Arvedi di Trieste può trattare fino ad una media di 18.000 Nm<sup>3</sup>/h di gas grezzo.

Il gas grezzo, trasferito dai forni coke al bariletto attraverso i tubi di sviluppo, viene raffreddato spruzzando acqua ammoniacale e condotto al downcomer, dove la miscela di catrame e condensa viene scaricata nel decantatore del catrame.

Il gas di cokeria giunge ai raffreddatori primari, dove la temperatura viene ulteriormente abbassata al livello minimo fra tutti i processi di trattamento del gas. Da qui il gas di cokeria giunge agli aspiratori e poi passa attraverso i filtri elettrostatici per il catrame.

A questo punto, il gas viene ulteriormente raffreddato in una torre di lavaggio, che funge da raffreddatore finale e da separatore per il naftalene; il raffreddamento finale avviene nella sezione inferiore della torre. C'è inoltre un'altra torre di lavaggio naftalene. Dagli olii delle torri di lavaggio naftalene vengono separati benzene, toluene e xilene (BTX). Il gas viene condotto successivamente a due torri di lavaggio ammoniacale NH<sub>3</sub> e alla torre di lavaggio H<sub>2</sub>S e trattato con idrossido di potassio.

La pressione del gas nella rete di distribuzione viene stabilizzata attraverso un apposito gasometro.

La miscela d'acqua scaricata dal tubo di caduta viene separata nei decantatori del catrame. Mentre la miscela acqua-carbone viene ricondotta alla batteria di forni a coke (sistema ad alta e a bassa pressione), il catrame viene raccolto, immagazzinato e pompato nell'altoforno.

Le quantità in eccesso di miscela acqua-carbone vengono precedentemente filtrate con filtri a ghiaia e poi caricate nell'impianto di distillazione dell'ammoniaca.

La condensa prodotta dai raffreddatori primari dai filtri elettrostatici per catrame e dagli aspiratori gas viene scaricata, raccolta e ricondotta ai decantatori del catrame.

La soluzione di lavaggio proveniente dal processo di lavaggio del solfato di ammonio viene trattata in un impianto combinato di distillazione/de-acidificazione dell'ammoniaca libera e fissa. Le acque reflue risultanti vengono ulteriormente purificate in un impianto di trattamento biologico.

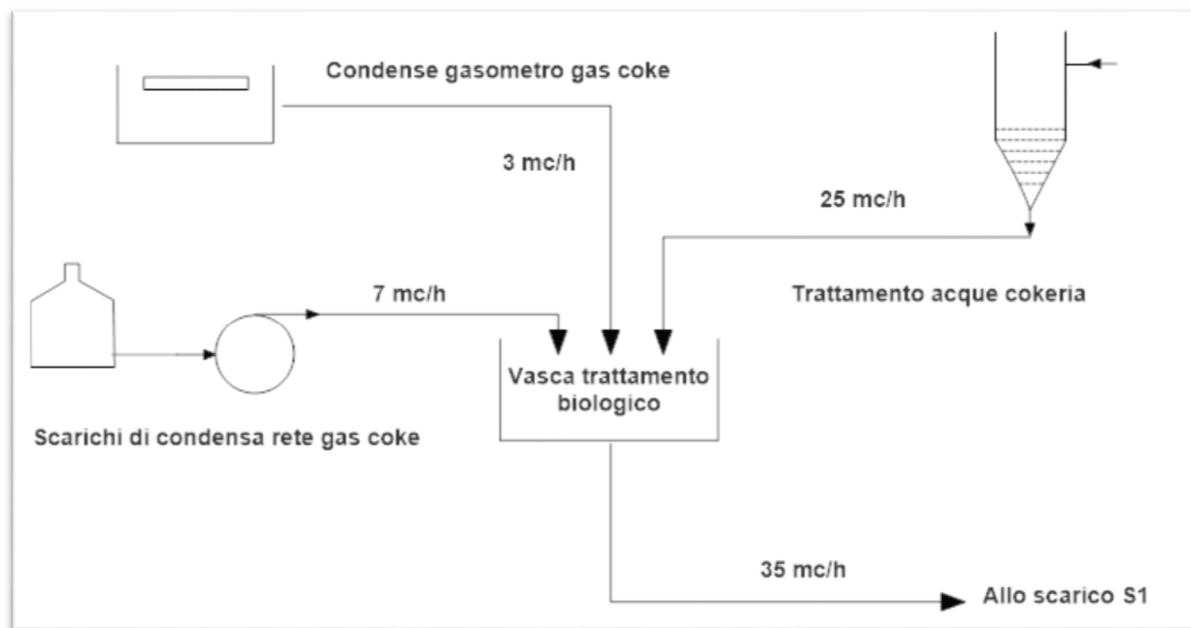
L'olio di lavaggio proveniente dalla rimozione di BTX viene rigenerato nell'apposito impianto di distillazione e reintrodotta nel catrame per essere bruciata nell'altoforno.



Le acque reflue vengono depurate in un impianto di trattamento biologico che consente la degradazione biologica dei composti azotati. Per ridurre il contenuto di composti dell'ammoniaca fissa, viene utilizzata la soda caustica che può trovare impiego anche in fasi di processo precedenti per migliorare la rimozione di H<sub>2</sub>S dal gas di cokeria e regolare i valori di pH nell'impianto di trattamento biologico.

Oltre alle acque derivanti dal trattamento gas coke, all'impianto biologico confluiscono le condense raccolte lungo tutta la rete distribuzione gas coke dello stabilimento e le condense del gasometro gas coke. L'acqua depurata viene poi inviata nello scarico S1, identificato e normato dall'AIA 2016.

Il bilancio delle acque dell'impianto biologico è mostrato in Figura 1.



**Figura 1: Schema trattamento biologico**

A partire dal settembre 2016, ARPA ha effettuato tre campagne di analisi conoscitive sulle acque in uscita dalla vasca di trattamento biologico, rilevando valori di concentrazione di selenio di circa 0,09 mg/l. Perseguendo la volontà aziendale di ridurre ulteriormente l'impatto sull'ambiente dei propri processi, pur rispettando la normativa in vigore (lo scarico S1 è pienamente nei limiti di legge), è stato quindi deciso di progettare ed implementare un sistema di riduzione del flusso di massa di selenio nelle acque di scarico dello stabilimento.



Sulla base di analoghe esperienze svolte in altri paesi UE e di uno studio commissionato da Acciaieria Arvedi alla società “Danieli Corus”, primaria società di ingegneria operante in ambito siderurgico, l’implementazione impiantistica della soluzione tecnologica scelta prevede:

1. invio dell’acqua in uscita dal trattamento biologico all’impianto di decantazione acque di lavaggio gas di altoforno (impianto cosiddetto “Grandis”);
2. trattamento chimico dell’acqua dell’impianto Grandis allo scopo di permettere la decantazione dei sali di selenio.

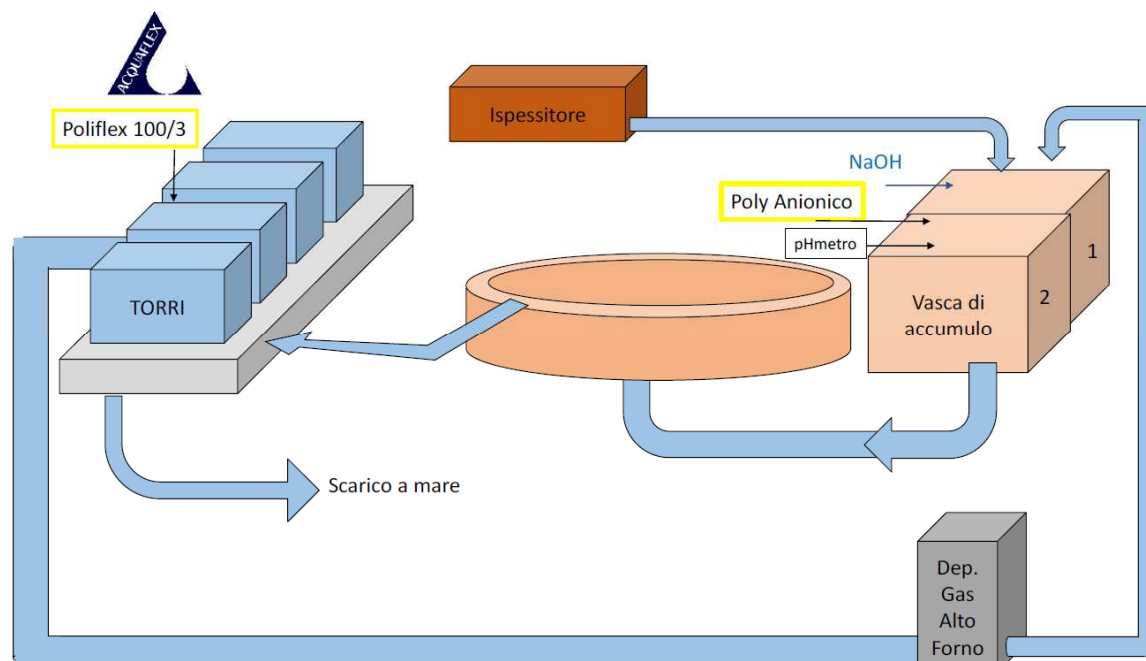
Per quanto riguarda il punto 1, l’impianto è costituito da:

1. una vasca di accumulo interrata della capacità di circa 15 m<sup>3</sup>, collegata al chiarificatore dell’impianto di trattamento biologico mediante apposita canaletta;
2. due pompe (una in esercizio, una in standby) da 70 m<sup>3</sup>/h;
3. una tubazione da 4” di circa 450 m di lunghezza.

Nella figura sottostante è evidenziato il percorso della tubazione.



Per quanto riguarda il punto 2, l'impianto di trattamento chimico consiste in uno skid contenente il serbatoio per il prodotto flocculante (polimero poli-elettrolita anionico in emulsione) e la pompetta dosatrice. Un apposito strumento misura poi la concentrazione di prodotto nell'acqua per assicurarne costantemente l'adeguato dosaggio. Il mantenimento del pH necessario per promuovere la precipitazione dei sali di selenio è assicurato da un sistema di controllo con misura in linea del pH e additivazione di antincrostante. Lo schema di principio è mostrato nella figura seguente.



La tabella seguente mostra i risultati attesi dal trattamento, in termini di abbattimento del selenio in soluzione. Il punto evidenziato è quello di ottimo in termini di rapporto costi/benefici.

Analisi di Laboratorio relative all'abbattimento di una singola specie metallica in soluzione								
NaOH			Poly anionico		Abbattimento % Me	Antincrostante torre Polyflex 100/3	Acido Solforico H2SO4	tot. Chemicals al mese
pH	ppm NaOH (al 40%)	kg/mese NaOH	ppm Poly	Kg/mese poly	% Me	Kg/mese	Kg/mese	Kg/mese
7,35	0	0	0	0	100%	460	0	460
8,07	75	2160	6,25	180	75%	460	0	2800
8,45	125	3600	12,5	360	50%	460	0	4420
9,01	187,5	5400	15	432	25%	460	105	6397
9,54	312,5	9000	17,5	504	5%	460	216	10180

È quindi ragionevole ipotizzare una diminuzione del 50% del selenio in soluzione in uscita. Le prove sperimentali consentiranno poi di effettuare il *fine tuning* del sistema ed eventualmente migliorarne ulteriormente l'efficacia.