EFFICIENZA DI ABBATTIMENTO DELL'UNITÀ GREY WATER DELL' IGCC

Premessa

Scopo dell'unità di Trattamento Grey Water (GWT, Grey Water Treatment – U8600) è quello di recuperare i metalli pesanti, derivanti dalla carica IGCC, nell'acqua proveniente dall'Unità 8100 di Recupero dei Residui Carboniosi, prima che questa sia inviata all'impianto di trattamento acque reflue della Raffineria.

Nel processo di rimozione degli inquinanti dalla Grey Water è prevista anche l'additivazione di Solfato di Ferro, Soda Caustica ed un Polimero, che hanno la funzione di favorire la precipitazione di solfuri e cianuri e produrre fiocchi di ossido ferroso per la successiva fase di separazione mediante sedimentazione (v. Appendice).

Nell'unità GWT, inoltre, è compresa una sezione di Strippaggio delle Acque Acide (SWS, Sour Water Stripper – U8650), indipendente dal resto dell'Unità 8600, che tratta le acque acide provenienti dalle Unità 8200/8300/8400/8500 contenenti elevate quantità di H2S, ammoniaca e CO2. Lo scopo è quello di produrre un'acqua di scarico idonea ad essere ricircolata all'Unità 8100 di recupero residui carboniosi.

Capacità in condizioni operative normali e di progetto

Le condizioni di esercizio dell'unità GWT, definite come condizioni operative normali (NOC, Normal Operating Condition), sono tali da permettere all'impianto di trattare l'acqua proveniente dall'IGCC nel seguente assetto:

- Carica IGCC pari a 59200 kg/h e costituita da residuo Visbreaking prodotto da Arabian Heavy;
- Turbina a gas al 100% del carico ed in condizioni ambientali NOC.

L'unità 8600 GWT è progettata per trattare, in condizioni operative normali, circa 30711 kg/h di Grey Water.

Come caso di progetto, invece, è stato considerato quello di una ipotetica carica IGCC costituita da residuo Visbreaking prodotto da Iranian Heavy.

Riferita alla portata di carica, pertanto, la capacità di progetto dell'Unità 8600 è pari al

125% della capacità prevista alle condizioni NOC. Riferita alla produzione di Filter Cake (fango risultante dal processo di sedimentazione e disidratazione), invece, la capacità di progetto dell'Unità 8600 è pari al 158% della produzione di Filter Cake prevista alle condizioni NOC.

La sezione SWS (U8650), infine, è progettata per trattare, in condizioni NOC, circa 9915 kg/h di acque acide. La capacità di progetto della Sezione SWS, riferita alla portata di carica, è pari al 150% della capacità prevista alle condizioni NOC.

Caratteristiche del refluo in ingresso e uscita

Le principali caratteristiche del refluo in ingresso all'unità GWT previste in condizioni NOC e di design sono riportate di seguito:

COMPOSIZIONE ACQUA IN INGRESSO GWT			
	UM	NOC	Design
Solidi sospesi	ppmw	1400	3000
Ammoniaca (come Azoto)	ppmw	300	1200
H_2S	ppmw	20	25
Cianuri	ppmw	6	50

L'acqua uscente dall'unità GWT è inviata all'impianto di trattamento di acque reflue della Raffineria. Le caratteristiche NOC e di design sono le seguenti:

COMPOSIZIONE ACQUA IN USCITA GWT			
	UM	NOC	Design
Solidi sospesi	ppmw	10	20
Ammoniaca (come Azoto)	ppmw	20	20
H_2S	ppmw	< 2	< 2
Cianuri	ppmw	< 3	< 3
Nickel	ppmw	< 1	< 1
Vanadio	ppmw	< 1	< 1

Efficienza di rimozione

L'efficienza di rimozione degli inquinanti trattati dall'unità GWT può essere determinata a partire dai dati riportati nelle tabelle precedenti ed utilizzando la seguente metodologia:

$$efficienza\ \ depurativa\ \ \% = \frac{(concentrazione\ \ inquinante\ \ in - concentrazione\ \ inquinante\ \ out)}{concentrazione\ \ inquinante\ \ in} * 100$$

Non essendo immediatamente disponibili dai bilanci di materia i contenuti di Nickel e Vanadio in ingresso all'unità, per semplicità questi sono stati assunti pari alla somma di Ni, V contenuti nell'acqua in uscita e di Ni, V contenuti nella Filter Cake (dati riportati nella tabella seguente).

CONTENUTO DI NI E V NELLA FILTER CAKE			
	UM	NOC	Design
Nickel	ppmw	1.9	7.2
Vanadio	ppmw	12.7	22.7

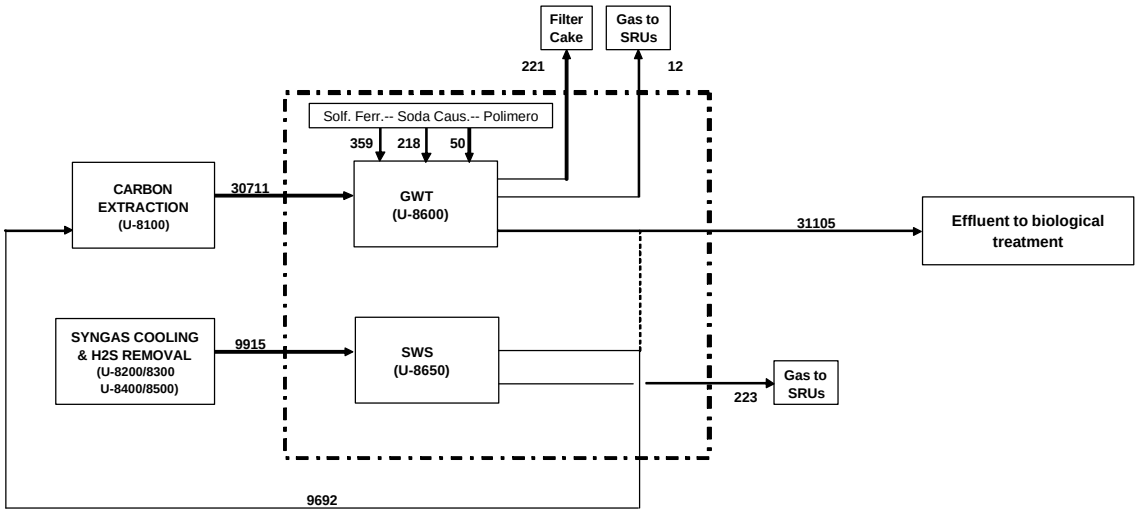
Dall'elaborazione dei dati si ottengono le seguenti efficienze di rimozione in caso di refluo in ingresso all'unità GWT avente le caratteristiche previste rispettivamente in condizioni NOC e di design:

EFFICIENZA DI RIMOZIONE INQUINANTI GWT			
	UM	NOC	Design
Ammoniaca (come Azoto)	%	93.3	98.3
Solidi sospesi	%	99.3	99.3
H_2S	%	90.0	92.0
Cianuri	%	50.0	94.0
Nickel	%	65.5	87.8
Vanadio	%	92.7	95.8

Tali valori danno un'idea dei range entro cui variano le efficienze di rimozione, parametri che dipendono in larga misura dalla qualità dell'acqua in ingresso, che presenta concentrazioni normalmente basse rispetto ai valori di design. A basse concentrazioni l'efficienza di abbattimento risulta inferiore a quella di design, mentre a valori superiori di concentrazione l'efficienza si avvicina a quella di design, come confermato dai risultati di una recente campagna di analisi. In questa indagine, per concentrazioni in ingresso di cianuri pari a 11,7-11,8 ppmw si è ottenuta un'efficienza di abbattimento pari all'86% e per concentrazioni di ammoniaca pari a 1.300-1.600 ppmw si è ottenuta un'efficienza di abbattimento pari al 99%.

Schema semplificato

Per completezza di informazione, si riporta di seguito lo schema di processo semplificato con indicati i principali flussi e le relative portate (in kg/h) in condizioni NOC.



Note:
Le portate, espresse in kg/h, sono da considerarsi in condizioni NOC (Normal Operating Condition)
La quantità attesa di filter cake accumulata durante il ciclo di filtrazione è circa 221 kg/h con un contenuto di acqua pari al 60%
La portata di acqua in ingresso a GWT (U-8600) in condizioni di design è pari al 125% del valore NOC
La portata di acqua in ingresso a SWT (U-8650) in condizioni di design è pari al 150% del valore NOC
La portata di filter cake prodotta in condizioni di design è pari al 158% del valore NOC

Concentrazione dei metalli Ni, V, IPA e BTEX all'uscita dell'impianto di trattamento acque IGCC

La composizione tipica dell'acqua uscente dall'unità 8600 di trattamento Grey Water dell'impianto IGCC è quella riportata alla scheda B.10.1 ("Emissioni in acqua: parte storica") allegata alla domanda di AIA. Tali dati sono stati determinati mediante una campagna analisi appositamente organizzata con un laboratorio esterno. In termini di concentrazione di **Nickel** e **Vanadio**, i valori registrati sono stati entrambi pari a 0,3 mg/l (valore medio nel periodo di riferimento), al di sotto dei valori massimi di 1 mg/l riportati anche nella scheda B.10.2 ("Emissioni in acqua alla capacità produttiva").

Per quanto riguarda gli **IPA**, questi sono stati analizzati nella stessa campagna analisi. Tutti i campioni hanno fatto registrare valori inferiori a 0,01 µg/l, ovvero praticamente assenti, come atteso.

I **BTEX**, invece, sono stati fatti analizzare recentemente, poiché al momento dell'esecuzione della campagna analisi tali sostanze non erano né richieste dalle Linee Guida italiane per il settore raffinazione del 29/05/2005 né erano presenti nelle specifiche di design dell'impianto. Inoltre, l'acqua che alimenta l'unità 8600 di trattamento Grey Water proviene in maggior parte dall'unità 8100 di recupero dei residui carboniosi dall'acqua di raffreddamento uscente dai gassificatori. In tale processo non ci si aspetta che siano presenti né che si possano generare idrocarburi BTEX.

I risultati delle analisi sulla Grey Water inviata all'impianto di trattamento acque reflue della Raffineria hanno confermato queste osservazioni, come riportato nella tabella sottostante:

Data prelievo	Analisi	Metodo	Risultato
20/09/07	Benzene	EPA524,2	<0,10 µg/l
	Toluene	EPA524,2	<0,10 µg/l
	Etilbenzene	EPA524,2	<0,10 µg/l
	Xileni	EPA524,2	<0,10 µg/l
24/09/07	Benzene	EPA524,2	<0,10 µg/l
	Toluene	EPA524,2	<0,10 µg/l
	Etilbenzene	EPA524,2	<0,10 µg/l
	Xileni	EPA524,2	<0,10 µg/l

APPENDICE

Dettagli sui trattamenti chimici del processo di depurazione della Grey Water

Nell'acqua Grey Water proveniente dal processo di gassificazione sono normalmente presenti in soluzione alcuni elementi e composti (tra cui cianuri (CN), solfuri e solidi sospesi) che devono essere rimossi. Per questo motivo l'acqua, prima di essere inviata all'impianto di trattamento acque reflue della Raffineria, viene trattata nell'unità 8600 di depurazione della Grey Water (processo con licenza Texaco).

In generale, la rimozione di alcune sostanze/elementi in soluzione può essere realizzata mediante "precipitazione chimica", a volte preceduta da una "riduzione" o "ossidazione" dell'elemento interessato. La precipitazione avviene mediante l'aggiunta di un opportuno composto chimico che rilasci in soluzione ioni con i quali l'elemento da rimuovere forma composti insolubili.

Nell'unità 8600 il trattamento chimico dell'acqua inizia nel reattore R-8601 (Rapid Mix Reactor) dove all'acqua sono aggiunti Solfato Ferroso (FeSO4), Soda Caustica (NaOH) ed un polimero (Polimero 1) per favorire la precipitazione di solfuri e cianuri e produrre fiocchi di idrossido ferroso Fe(OH)2.

Le principali reazioni che avvengono nel reattore R-8601 sono riassunte di seguito:

1. Fe2+ + HS- Þ H+ + FeS (s)
2. Fe2+ + 2OH- Þ Fe(OH)2 (s)
3. Fe2+ + 6CN- Þ Fe(CN)64-
4. 2Fe2+ + Fe(CN)64- Þ Fe2(Fe(CN)6) (s)
5. NH4+ + OH- Þ NH3 + H2O
6. H2CO3 + OH- Þ HCO3- +H2O
7. HCOOH + OH- Þ COOH- + H2O

Legenda: (s) composto insolubile

Il Solfato Ferroso, in qualità di coagulante inorganico, permette alle particelle solide, che sono molto piccole e colloidali, di coagulare in particelle più grandi.

La Soda Caustica, innalzando l'alcalinità dell'acqua, favorisce la formazione dei corrispettivi idrossidi metallici che precipitano sotto forma di particolato fioccoso. In questa fase avvengono diverse reazioni: i cianuri e i ferrocianuri reagiscono con gli

ioni ferrosi per produrre un composto insolubile (reazioni 3 e 4); i solfuri precipitano come solfuro ferroso insolubile (reazione 1); gli ioni ferrosi precipitano come idrossido ferroso (reazione 2).

Tutti questi composti precipitati, durante il processo di coagulazione, vengono intrappolati mediante l'utilizzo di un flocculante. Il fenomeno di flocculazione, che segue quindi il processo di coagulazione, è favorito dall'aggiunta di un polimero idoneo allo scopo.

È bene evidenziare l'importanza del controllo del pH dell'effluente uscente dal Rapid Mix Reactor: al di sotto di pH = 7 i fiocchi di Fe(OH)2 non precipitano, al di sopra di pH = 9 il complesso dei cianuri di cui alla reazione (4) diventa solubile.

L'effluente proveniente dalla fase di coagulazione/precipitazione è quindi inviato per gravità ad un sedimentatore dove il precipitato, i solidi sospesi ed i fiocchi sedimentano dall'acqua fino alla formazione di un fango. Il fango così formato è inviato ai filtri pressa per eliminare il contenuto di acqua presente, mentre la fase leggera o acqua risultante dalla rimozione dei solidi sospesi viene inviata al reattore di alcalinizzazione R-8602, dove è addizionata con Soda Caustica per completare la neutralizzazione degli acidi e far precipitare gli ioni ferrosi residui.

Le principali reazioni che hanno luogo nel reattore R-8602 sono le seguenti:

1. HCO3- + OH- Þ CO32- + H2O
2. Fe2+ + 2OH- Þ Fe(OH)2 (s)
3. NH4+ + OH- Þ NH3 + H2O

Legenda: (s) composto insolubile

L'acqua dal fondo R-8602 è poi inviata ad una coppia di filtri a sabbia. È possibile addizionare anche un secondo polimero (Polimero 2) all'ingresso del reattore, o all'uscita sulla mandata verso i filtri a sabbia, per favorire una ulteriore formazione di fiocchi. Il polimero può essere lo stesso utilizzato in ingresso al reattore R-8601.