

 <p>Eni Attività Diversificate</p> <p>Stab. di Porto Marghera</p>	<p align="center">MANUALE OPERATIVO</p> <p align="center">VOL. 2 Descrizione sintetica del processo</p> <p align="center">1.1.1d Impianto di demercurizzazione acque</p>	<p align="center">EMITTENTE</p> <p align="center">Capo Reparto CSD</p> <p align="center">CS 23-25</p>
--	--	--

IMPIANTO DI DEMERCURIZZAZIONE ACQUE

Nell'impianto di trattamento di demercurizzazione delle acque (in seguito detto "Demercurizzazione") avviene il trattamento delle acque di processo e delle acque piovane ricadenti nelle zone segregate da possibile inquinamento da mercurio.

La demercurizzazione è costituita da due sezioni: la prima provvede alla demercurizzazione dei reflui, per il successivo trattamento presso il reparto SG31, la seconda consente il recupero del mercurio dai fanghi prodotti dalla chiariflocculazione; il mercurio viene poi reintrodotta nel processo elettrolitico.

1.0 Descrizione del processo

Il mercurio è presente nelle acque da depurare sia in soluzione come catione Hg^{++} , che in forma metallica (Hg^0), separato dall'acqua, presente nei fanghi o trascinato meccanicamente dall'acqua stessa sotto forma di gocce di piccole dimensioni (spolverino).

Per ottenere la separazione del mercurio dalle acque è quindi necessaria una prima reazione con una sostanza che lo renda insolubile (Tiourea) ed una successiva separazione meccanica per precipitazione in un chiariflocculatore. Il processo si suddivide quindi nelle seguenti fasi, riportate nello schema a blocchi:

1. **Reazione** del mercurio con tiourea e formazione di un precipitato HgS (solfuro di mercurio);
2. **Omogeneizzazione** del flusso;
3. **Chiariflocculazione** attraverso l'aggiunta di un polielettrolita (Dry-Floc) ed ottenimento di un'acqua chiarificata e di fango;
4. **Filtrazione acqua** in uscita chiariflocculatore e scarico all'impianto di neutralizzazione e trattamento SG31;

Recupero del mercurio dai fanghi

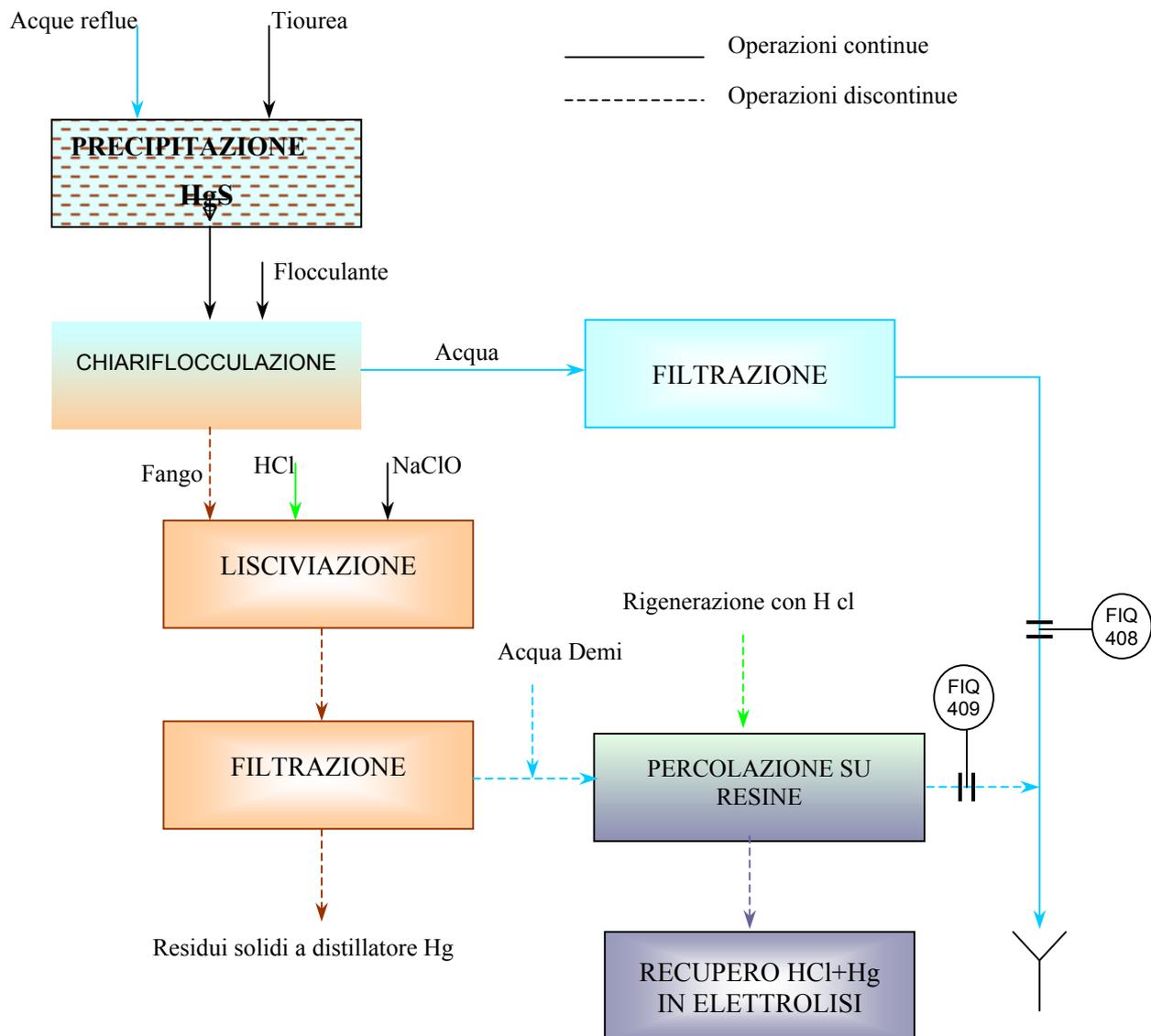
5. **Lisciviazione** fanghi con HCl ed ipoclorito con formazione di $HgCl_4^{2-}$, anione disciolto in soluzione acida;
6. **Filtrazione** su filtro a tele della liscivia e separazione insolubili inviati al successivo trattamento di distillazione Hg;
7. **Percolazione** ed assorbimento del mercurio ($HgCl_4^{2-}$) su resine a scambio ionico di tipo anionico;
8. **Rigenerazione** resine con HCl e recupero del mercurio in elettrolisi.

Il processo consente quindi nel suo complesso la separazione del mercurio dalle acque, con l'ottenimento di un flusso con contenuto di mercurio normalmente $< 3 \mu g/l$, il recupero del mercurio nel processo elettrolitico, e l'ottenimento di un rifiuto, ulteriormente trattato nel distillatore di mercurio.

Data	Approvato

Edizione: 1	Aggiornamento: 4	Data: LUGLIO '07	Pag. 1 di 6
-------------	------------------	------------------	-------------

SCHEMA A BLOCCHI IMPIANTO DI DEMERCURIZZAZIONE



 Stab. di Porto Marghera	MANUALE OPERATIVO VOL. 2 Descrizione sintetica del processo 1.1.1d Impianto di demercurizzazione acque	EMITTENTE Capo Reparto CSD CS 23-25
--	--	--

2.0 Descrizione schema semplificato ed apparecchiature principali

Di seguito vengono descritte le apparecchiature principali che costituiscono l'impianto di demercurizzazione. (Si veda schema semplificato allegato).

2.1 Reazione Hg con Tiourea - Rete di raccolta e vasca D 100

Tutte le aree di reparto dove sono possibili inquinamenti da mercurio, per un totale di circa 15000 m², sono segregate con cordoli in modo da raccogliere e convogliare al trattamento le acque meteoriche che vi ricadono. Inoltre anche le acque di processo e di lavaggio apparecchi sono convogliate tramite cunicoli alla rete fognaria dedicata (Fognatura mercuriosa). Le acque, attraverso la rete di raccolta distribuita in tutto il reparto, prima di confluire nella vasca di sollevamento D100 vengono addizionate con tiourea (soluzione acquosa diluita) dosata in modo da ottenere a valle del trattamento un leggero eccesso. Cloro e mercurio reagiscono con la tiourea formando in ambiente alcalino cloruro di sodio (NaCl) e solfuro di mercurio (HgS). Mentre il cloruro di sodio è solubile in acqua il solfuro di mercurio può essere separato per chiariflocculazione.

Di seguito si riportano le portate medie orarie in arrivo alla demercurizzazione.

Flusso	Portata m ³ /h	Flusso	Portata m ³ /h
Acque di lavaggio pavimento sala celle	12	Acque piovane	3
Spurghi acque T.U. celle	3	Da officina revisione decompositori	1
Scarichi salamoia	5	Officina CS 23	1
Condense clorate	3	Lavaggio idrogeno da TDI	2
Sfioro acque gasometro	0.2	Zona filtrazione soda	1
Condense idrogeno sala celle	0.2	Zona Produzione e stoccaggio IPO	1
Condense idrogeno thomassen	0.1	Lavaggi in vari punti d'impianto	2
Forni di distillazione Hg	0.5	Piazzola bonifica apparecchiature	1

La qualità dell'acqua in arrivo al trattamento è molto costante data la tipologia dei reflui in arrivo all'impianto di trattamento. Inoltre a monte del chiariflocculatore è inserito un serbatoio, descritto di seguito, da 2000 m³ che funge da omogeneizzatore.

Di seguito si riportano i parametri tipici dell'acqua da trattare:

- ◆ pH 10-11
- ◆ cloruri 10-20 g/l
- ◆ soda 0,5 g/l
- ◆ mercurio totale 5-20 g/mc
- ◆ cloro libero 10 g/mc
- ◆ densità 1020 g/l

Edizione: 1	Aggiornamento: 4	Data: LUGLIO '07	Pag. 3 di 6
-------------	------------------	------------------	-------------

 <p>Eni Attività Diversificate</p> <p>Stab. di Porto Marghera</p>	<p align="center">MANUALE OPERATIVO</p> <p align="center">VOL. 2 Descrizione sintetica del processo</p> <p align="center">1.1.1d Impianto di demercurizzazione acque</p>	<p align="center">EMITTENTE</p> <p align="center">Capo Reparto CSD</p> <p align="center">CS 23-25</p>
--	--	--

Sulle acque in arrivo all'impianto vengono effettuati sia controlli con strumentazione in campo quali pHmetro e analizzatore Tiourea che di reparto per il controllo del processo, oltre che analisi effettuate dal laboratorio:

Controlli di reparto – Riportati sul foglio di marcia.

Parametro	Frequenza
PH	Ogni 4 ore
Conc. Soda	Ogni 4 ore
Eccesso Tiourea	Ogni 8 ore
Conc. NaCl	1 volta al giorno

Analisi di laboratorio

Inoltre sul serbatoio di equalizzazione D304 mediamente ogni 7 giorni viene analizzata la concentrazione di mercurio.

2.2 Equalizzazione

L'acqua, prelevata dalla vasca di raccolta D100, viene pompata nel serbatoio equalizzatore D304 da 2000 m³, dove permane sotto blanda agitazione per evitare la sedimentazione dei precipitati.

Il serbatoio esplica le seguenti funzioni:

- contiene le escursioni di densità del fluido per garantire il buon funzionamento della successiva fase di chiariflocculazione;
- assorbe le oscillazioni di portata dell'acqua da depurare;
- consente un tempo di stazionamento, tale da assicurare la completa ossidazione del mercurio ad opera della tiourea e la coagulazione dei sali precipitati, ma non ancora fisicamente separabili dall'acqua.

2.3 Chiariflocculazione

Dall'equalizzatore D304 l'acqua viene inviata al mixer D305, nel quale vengono aggiunti il polielettrolita flocculante e parte dei solidi precipitati prelevati dal fondo del D307.

La torbida in uscita dal D305 viene introdotta nella camera centrale del chiariflocculatore D307 dove avviene la flocculazione; il liquido incontra sezioni via via crescenti e quindi rallenta la sua velocità di discesa, favorendo l'ingrossamento dei fiocchi che facilita la sedimentazione.

L'operazione di flocculazione ha quindi lo scopo di provocare l'agglomerazione delle particelle solide in modo da facilitarne la sedimentazione.

Nella camera esterna del D307 avviene invece la separazione dei solidi precipitati e la chiarificazione del liquido grazie al fatto che il liquido incontra sezioni via via crescenti e quindi rallenta la sua velocità di risalita favorendo la precipitazione delle particelle solide.

I solidi separati si raccolgono sul fondo del D307 mentre dalla parte superiore dell'apparecchio sfiora l'acqua limpida depurata.

Edizione: 1	Aggiornamento: 4	Data: LUGLIO '07	Pag. 4 di 6
-------------	------------------	------------------	-------------

 <p>Stab. di Porto Marghera</p>	MANUALE OPERATIVO VOL. 2 Descrizione sintetica del processo 1.1.1d Impianto di demercurizzazione acque	EMITTENTE Capo Reparto CSD CS 23-25
--	--	--

2.4 Filtrazione chiarificato

L'acqua in uscita dal chiariflocculatore viene inviata ai filtri P311/A-S per una ulteriore filtrazione. I filtri sono del tipo statico, a gravità, con letto filtrante in due strati (sabbia/antracite e carbone).

Dopo filtrazione l'acqua viene inviata all'ulteriore trattamento presso l'impianto biologico di stabilimento. Il liquido di controlavaggio del filtro viene riciclato, a monte, nella vasca D100 di raccolta delle acque in ingresso.

I solidi separati sul fondo del chiariflocculatore D307 vengono inviati alla sezione di recupero del mercurio dai fanghi.

Recupero del mercurio dai fanghi

In questa sezione vengono effettuate le seguenti operazioni:

- lisciviazione della torbida con dissoluzione del mercurio contenuto;
- separazione del residuo insolubile;
- assorbimento del mercurio su resine anioniche;
- eluizione del mercurio dalle resine e suo recupero nelle celle di elettrolisi.

2.5 Lisciviazione ossidante della torbida

La torbida accumulatasi sul fondo del chiariflocculatore D307, che contiene tutto il mercurio presente nelle acque in ingresso alla depurazione, è costituita per il 90% da idrati e carbonati di calcio e magnesio, per l'1% di solfuro di mercurio e per la rimanente parte da solidi sospesi insolubili.

Per ridurre la quantità di solidi e consentire il recupero del mercurio nelle celle di elettrolisi si procede alla lisciviazione ossidante della torbida.

Tale operazione avviene nei due reattori agitati R302 e R303, utilizzando acido cloridrico al 32% ed ipoclorito di sodio.

Questo trattamento consente la dissoluzione di circa il 90% dei precipitati estratti dal chiariflocculatore e la solubilizzazione di non meno del 99% del mercurio in essi contenuto come HgCl_4^{2-} .

2.6 Separazione del residuo insolubile

La soluzione lisciviata prelevata dai serbatoi R302 e R303 viene inviata al filtropressa P311 per la separazione degli insolubili.

Il limpido viene stoccato nel serbatoio D301 mentre i solidi vengono scaricati in appositi contenitori e successivamente sottoposti a trattamento nell'impianto di distillazione dei residui solidi.

Edizione: 1	Aggiornamento: 4	Data: LUGLIO '07	Pag. 5 di 6
-------------	------------------	------------------	-------------

 <p>Eni Syndial Attività Diversificate Stab. di Porto Marghera</p>	<p align="center">MANUALE OPERATIVO</p> <p align="center">VOL. 2 Descrizione sintetica del processo</p> <p align="center">1.1.1d Impianto di demercurizzazione acque</p>	<p align="center">EMITTENTE</p> <p align="center">Capo Reparto CSD CS 23-25</p>
---	--	--

2.7 Percolazione ed assorbimento del mercurio su resine

La liscivia contenuta nel D301 viene fatta percolare su resine anioniche forti contenute nelle due colonne C320 e C321, poste in serie -la seconda è di guardia- che assorbono selettivamente gli anioni disciolti contenenti il mercurio come $HgCl_4^{2-}$.

Il buon funzionamento delle resine è condizionato dalla bassa concentrazione di cloruri e dal pH (circa 1) della soluzione. Tali condizioni vengono garantite con immissione in linea di acqua demineralizzata prima dell'ingresso alle colonne C320 e C321. La quantità di acqua è regolata in un rapporto di 20 volte la liscivia da trattare.

La soluzione demercurizzata in uscita delle colonne a resine viene scaricata, insieme all'acqua in uscita della sezione di demercurizzazione, all'impianto biologico di stabilimento.

2.8 Recupero del mercurio in elettrolisi

L'eluizione del mercurio contenuto nelle resine anioniche delle colonne C320 e C321 viene effettuata con HCl al 32%.

L'acido di eluizione che è ricco dei sali di mercurio estratti dalle resine, viene utilizzato per la correzione del pH nella salamoia inviata alle celle di elettrolisi, dove, per effetto della corrente elettrica, si ha la deposizione catodica del mercurio metallico .

Edizione: 1	Aggiornamento: 4	Data: LUGLIO '07	Pag. 6 di 6
-------------	------------------	------------------	-------------