SITO DI MANTOVA

61478

VALUTAZIONE DELLE QUANTITA' DI MERCURIO RILASCIATE NELL' AMBIENTE DALL' IMPIANTO CLORO SODA DELLO STABILIMENTO DI MANTOVA

01 DIC. 2011
ARRIVO

A cura di:

ing. Giuseppe Filauro

p.ch. Sergio Meola

Milano, 23 novembre 2011

Sommario

PREMESSA.....3

1.0 PROPRIETA' E GESTIONE DELL'IMPIANTO CLORO SODA DI MANTOVA.....4

2.0 QUANTITA' DI MERCURIO RILASCIATE NELL' AMBIENTE DALL' IMPIANTO CLORO SODA DELLO STABILIMENTO DI MANTOVA.....5

3.0 CONCLUSIONI.....9

n. 4 Allegati

SHELTER S.R.L. – Viale Gran Sasso, 13 - 20131 Milano Italy
Tel +39 366 87 052 – Fax +39 366 87 069 e-mail: info@shelter-srl.com

C.F./P.IVA 07110670960

PREMESSA

La presente relazione ha ad oggetto la valutazione delle quantità di mercurio rilasciate nell'ambiente dall'impianto cloro-soda dello stabilimento petrolchimico di Mantova.

SHELTER srl ha ricevuto specifico incarico dall'Ufficio Legale di ENI S.p.A. con l' obiettivo di acquisire elementi utili ai fini della datazione e dell'attribuzione di responsabilità in ordine al rilascio di mercurio ed alle conseguenze che lo stesso può aver causato.
Infatti la realizzazione dell'impianto cloro-soda e la sua gestione dal 1957 al 1989 (32 anni) pone in capo a precedenti gestioni societarie (Montedison S.p.A., oggi Edison S.p.A.) l'eventuale contaminazione ambientale che il mercurio da esso rilasciato può aver causato.

Al fine di dimostrare quanto sopra SHELTER srl ha utilizzato la valutazione dei quantitativi di mercurio rilasciati nell'ambiente dall' impianto CS di Mantova così come stimati dai Consulenti Tecnici della Procura di Mantova (ing. Roberto Carrara e dr Luigi Mara) nella loro Relazione Tecnica, *"Petrolchimico di Mantova (appartenuto alle società Montecatini Edison, Montedison, Montedipe, Enimont, Enichem, Polimeri Europa): caratteristiche delle sostanze tossiche mutagene e cancerogene, impiegate e prodotte nei diversi processi/impianti, esposizioni lavorative, tecnologia adottata ed emissioni ambientali"* parte 4^, volume primo, capitolo E, redatta nell'ambito dell' incarico ricevuto per il procedimento penale 2375/01 RGNR. (allegato 1 – stralcio)
Sulla base dell'incarico ricevuto SHELTER srl ha inoltre analizzato una notevole quantità di documenti risalenti alla gestione Montedison, oggi Edison S.p.A., del petrolchimico di Mantova, tali documenti furono oggetto di sequestro giudiziario e successivo dissequestro nell' ambito del noto procedimento penale 2375/2001 R.G.N.R. presso il Tribunale di Mantova.

SHELTER S.R.L. – Viale Gran Sasso, 13 - 20131 Milano Italy
Tel +39 366 87 052 – Fax +39 366 87 069 e-mail: info@shelter-srl.com

C.F./P.IVA 07110670960

Nella presente relazione si dimostrerà la responsabilità delle società del Gruppo Montedison S.p.A. (oggi Edison S.p.A.) in ordine al rilascio di mercurio ed alle conseguenze che lo stesso può aver causato.

La presente relazione si articola nei seguenti capitoli:

Capitolo 1: Proprieta' e gestione dell'impianto cloro soda di Mantova
Capitolo 2: Quantita' di mercurio rilasciate nell' ambiente dall' impianto cloro soda dello stabilimento di Mantova
Capitolo 3: Conclusioni

1.0 PROPRIETA' E GESTIONE DELL'IMPIANTO CLORO SODA DI MANTOVA

Come è noto l'impianto Cloro Soda dello stabilimento di Mantova è rimasto in marcia dal 1957 al 1991.
Dal 1957 a giugno 1989 la proprietà e gestione dell'impianto è stata esclusivamente di società facenti capo al gruppo Montedison S.p.A. oggi Edison S.p.A.
Solamente dal novembre 1990 al dicembre 1991 la proprietà e gestione dell'impianto è stata in capo ad EniChem S.p.A.
Dal giugno 1989 al novembre 1990 la proprietà e gestione di tutti gli asset produttivi dello stabilimento di Mantova, e quindi anche dell'impianto cloro-soda, sono stati in capo ad una joint venture la cui gestione nulla aveva a che fare con la gestione EniChem oggi Syndial S.p.A.

SHELTER S.R.L. – Viale Gran Sasso, 13 - 20131 Milano Italy
Tel +39 366 87 052 – Fax +39 366 87 069 e-mail: info@shelter-srl.com

C.F./P.IVA 07110670960

2.0 QUANTITA' DI MERCURIO RILASCIATE NELL' AMBIENTE DALL' IMPIANTO CLORO SODA DELLO STABILIMENTO DI MANTOVA

I CT ing. Carrara e dr Mara di cui sopra, stimano negli anni **1957/1972** un rilascio di mercurio pari a **450 tonnellate.**

A tale quantitativo devono aggiungersi – come affermato dagli stessi consulenti della Procura di Mantova – per gli anni 1973-1990 altre 125 tonnellate per un totale di 575 tonnellate.

Le quantità di mercurio rilasciate tengono conto del mercurio disperso nei vari comparti ambientali e cioè: fanghi, acque reflue di processo, emissioni in atmosfera, perdite dagli impianti e prodotti risultanti dal processo.

Considerando una produzione media annua di 100.000 tonnellate di cloro/anno e un consumo di mercurio pari a 300 grammi per tonnellata di cloro prodotta dal 1957 al 1972, come riportato in letteratura, da questi impianti risultano emissioni di mercurio pari a 30 tonnellate/anno e una emissione totale nel periodo considerato **(15 anni) pari a circa 450 tonnellate di mercurio.**

Nel 1972 vengono apportate all' impianto CS due importanti migliorie:

- Viene messo in marcia l'impianto di trattamento delle acque reflue dell' impianto, ciò riduce in maniera determinante la quantità di mercurio che veniva scaricata con le acque di processo.
- Vengono sovrapposti ai fondi originali delle celle di elettrolisi, originariamente realizzati in sienite (roccia magmatica simile al granito ma priva di quarzi, n.d.r.) fondi in ferro, ciò contribuisce notevolmente a ridurre la quantità di mercurio che percolava nel sottocelle.

Quest' ultimo intervento, come scrivono i CT della Procura di Mantova trova conferma nella deposizione di un teste da loro sentito che si riporta integralmente:

« ADR : *In questo momento non ricordo i valori dei consumi di mercurio annuo per tonnellata di cloro come sopraddetto, ma ricordo che per un certo periodo i consumi erano*

SHELTER S.R.L. – Viale Gran Sasso, 13 - 20131 Milano Italy
Tel +39 366 87 052 – Fax +39 366 87 069 e-mail: info@shelter-srl.com

C.F./P.IVA 07110670960

elevati, poi questi hanno avuto una diminuzione significativa, quando l'azienda ha predisposto gli interventi sulle celle di elettrolisi per la sostituzione dei fondi; questi ultimi erano prima costituiti da "sienite" (una specie di granito) sostituiti, come prima detto, con fondi di ferro. Questa sostituzione è stata attuata in circa due anni, penso fra gli anni 1970-72. Dopo il 1972, per quanto ricordo, i consumi di mercurio sono andati via via diminuendo .... ».

Queste modifiche riducono notevolmente le stime di rilascio di mercurio nell'ambiente che, secondo i CT, ammontano per gli anni dal **1973 al 1990** ad altre **125 tonnellate**.

Essi infatti articolano come di seguito la loro valutazione:

1973 : *15.000 kg/anno (pari a 150 g di mercurio/tonnellata di cloro prodotta, ovvero un dimezzamento dei precedenti consumi);*

1974 : *12.700 kg/anno (pari a 127 g di mercurio/tonnellata di cloro prodotta, ovvero il15 % in meno rispetto al 1973);*

1975 : *10.800 kg/anno (pari a 108 g di mercurio/tonnellata di cloro prodotta, ovvero il 15 % in meno rispetto al 1974);*

1976 : *9.200 kg/anno (pari a 92 g di mercurio/tonnellata di cloro prodotta, ovvero il 15 % in meno rispetto al 1975);*

1977 : *8.500 kg/anno (pari a 85 g di mercurio/tonnellata di cloro prodotta, ovvero l' 8 % in meno rispetto al 1976; circa questi consumi si veda quanto riportato qui di seguito).*

Per il biennio 1978-1979 si stimano gli stessi consumi del 1977, rispettivamente di 8.500 kg/anno di Mercurio, mentre per gli anni 1980-1991 si sono stimate diminuzioni come indicate nel seguito.

Sul punto, ci si limita agli scarichi nell'ambiente dei reflui contenenti Mercurio, originati dagli impianti del ciclo Cloro-Soda (CS) di Mantova.

Si sottolinea che, dalle informazioni assunte sul campo da questi CT, nel 1977, vi era ancora un consumo di Mercurio di 85 glt di Cloro prodotta.

In particolare, si fa riferimento a uno studio condotto sugli impianti Cloro-Soda degli

SHELTER S.R.L. – Viale Gran Sasso, 13 - 20131 Milano Italy
Tel +39 366 87 052 – Fax +39 366 87 069 e-mail: info@shelter-srl.com

C.F./P.IVA 07110670960

stabilimenti Montedison di Mantova, Porto Marghera, Priolo, Brindisi, Bussi; in questi stabilimenti il consumo medio di Mercurio era di 85 glt di Cloro prodotta, e lo stesso rappresentava un valore medio ponderato su una produzione di 120.000 t/a di Cloro; guarda caso proprio l'identica produzione realizzata a Mantova.

Per esempio, a Porto Marghera, il consumo giornaliero di Mercurio era di 13,4 Kg/die (4.891 kg/a) sulla base di controlli effettuati su fasi del processo, questo valore da ulteriori verifiche effettuate a consuntivo, attraverso l'inventario del Mercurio reintegrato nel ciclo, portava ad un consumo effettivo più che doppio: 27,9 Kg/die (10.183,5 kg/a) che, ponderati su una produzione media di 120.000 t/a considerata nello studio, corrispondeva a un consumo di 85 g di Mercurio/t di Cloro prodotta.

Questi consumi giornalieri di Mercurio presso gli impianti Cloro-Soda del Petrolchimico di Mantova, per una produzione media annua (stimata in modo prudenziale) di 100.000 tonnellate di Cloro, corrispondono a emissioni globali di Mercurio (attraverso i fanghi, le acque reflue di processo, le emissioni in atmosfera, le perdite degli impianti, la contaminazione dei prodotti ottenuti dal processo) di 8.500 kglanno.

In via prudenziale, stimando una ulteriore riduzione dei consumi di Mercurio e delle conseguenti emissioni nei diversi comparti dell'ambiente dal 1980 al 1991 del 10% /anno si ha per quest 'ultimo periodo la seguente emissione:

- *1980 : 7.650 kg/anno;*
- *1981 : 6.885 kg/anno;*
- *1982 : 6.196 kg/anno;*
- *1983 : 5.577 kg/anno;*
- *1984 : 5.019 kg/anno;*
- *1985 : 4.517 kg/anno;*
- *1986 : 4.066 kg/anno;*
- *1987 : 3.659 kg/anno;*

SHELTER S.R.L. – Viale Gran Sasso, 13 - 20131 Milano Italy
Tel +39 366 87 052 – Fax +39 366 87 069 e-mail: info@shelter-srl.com

C.F./P.IVA 07110670960

- *1988 : 3.294 kg/anno;*
- *1989 : 2.964 kg/anno;*
- *1990 : 2.668 kg/anno;*
- *1991 : 2.401 kg/anno.*

Da quanto sopra esposto si può notare come la stragrande quantità di mercurio rilasciata in ambiente **(circa 450 tonnellate)** sia da far risalire al primo periodo di **gestione Montedison, oggi Edison S.p.A., 1957 – 1972.**

Allo stato pertanto, tenuto conto che per tale periodo non vi erano impianti di trattamento delle acque di processo dell'impianto cloro-soda e che i fondi celle erano costruiti in pietra naturale, è facile dedurre che la quasi totalità della contaminazione da mercurio esistente nel sito di Mantova e da far risalire al periodo di gestione Montedison, oggi Edison S.p.A.

Non è un caso che nel 1972 Montedison, oggi Edison S.p.A., provvede a costruire ed avviare l'impianto di demercurizzazione delle acque reflue ed a intervenire sui fondi delle celle a mercurio inserendo fondi in ferro.

Questi interventi infatti hanno ridotto notevolmente le quantità di mercurio disperso nell'ambiente.

Negli anni seguenti l'impianto è oggetto di continue migliorie. In un verbale di riunione della divisione DIPE di Montedison , oggi Edison S.p.A., del 8/3/76 (allegato 2) vengono riportate una serie di attività mirate, oltre che all'incremento di affidabilità dell'impianto, alla riduzione delle perdite di mercurio in acqua, aria e prodotti. Nella stesso verbale si fa riferimento alla necessità di sostituire le vecchie celle, con fondo in sienite e piastra in ferro sovrapposta, per evitare **"un vero e proprio collasso".**

Interessanti sono anche due documenti tecnici della divisione DIPE dello stabilimento Montedison , oggi Edison S.p.A., di Mantova del 1976 e 1979 (allegati 3 e 4) dove si elaborano bilanci delle perdite di mercurio e di nuovo azioni tendenti alla loro riduzione.

I bilanci da una parte confermano le riduzioni delle perdite stimate dai Consulenti Tecnici della Procura di Mantova (ing. Roberto Carrara e dr Luigi Mara) negli anni dal 1973 al 1990 e dall'altra i programmi di futuri interventi di miglioramento.

Quanto sopra valida le elaborazioni dei Consulenti Tecnici della Procura che stimano negli ultimi anni di esercizio dell'impianto perdite estremamente ridotte fino ad arrivare alla stima

SHELTER S.R.L. – Viale Gran Sasso, 13 - 20131 Milano Italy
Tel +39 366 87 052 – Fax +39 366 87 069 e-mail: info@shelter-srl.com

C.F./P.IVA 07110670960

dell'anno 1991 unico anno di gestione Enichem, a circa 2,4 tonnellate.

E' importante rilevare come l'esiguità del quantitativo di mercurio rilasciato all'ambiente sia dovuto non solo alla brevità del periodo di gestione Enichem ma anche al fatto che, grazie alle modifiche e migliorie apportate all'impianto, i rilasci di mercurio sono passati dai **300 grammi per tonnellata di cloro prodotto** degli anni di gestione Montedison **ai 25 grammi per tonnellata di cloro prodotto** degli anni di gestione Enichem.

E' verosimile che tali perdite siano rimaste solo quelle fatali per un impianto a celle di mercurio e cioè, sempre nel pieno rispetto delle normative vigenti, quelle in aria, acqua, rifiuti e in tracce nei prodotti dell'impianto.

E' pure verosimile che i quantitativi di mercurio che venivano rilasciati nel sotto celle dell'impianto fino agli anni settanta negli ultimi anni di gestione siano stati azzerati.

3.0 CONCLUSIONI

Da quanto sopra si conclude che:

- Montedison S.p.A oggi Edison S.p.A. ha gestito l'impianto cloro-soda dello stabilimento di Mantova dal 1957 al 1989 **(32 anni).**
- In questo periodo si è verificata la quasi totalità delle perdite di mercurio **(573 tonnellate).**
- Enichem S.p.A. ha gestito l'impianto cloro-soda dello stabilimento di Mantova **per un solo anno nel 1991.**
- In questo anno le perdite di mercurio sono state **di circa 2,4 tonnellate** sempre nel pieno rispetto delle normative vigenti: in aria, acqua, rifiuti e in tracce nei prodotti dell'impianto, mentre non si ha evidenza di perdite al suolo.

I rilasci di mercurio imputabili alla gestione EniChem secondo i citati CT, risultano essere meno dello 0,5% (0,43%) del totale di mercurio rilasciato (2,4 tonnellate su 573 tonnellate rilasciate nel periodo di gestione Montedison , oggi Edison S.p.A.,).

SHELTER S.R.L. – Viale Gran Sasso, 13 - 20131 Milano Italy
Tel +39 366 87 052 – Fax +39 366 87 069 e-mail: info@shelter-srl.com

C.F./P.IVA 07110670960

ALLEGATO 1

DEPOSITATO IN SEGRETERIA
IL 19 SET. 2003
IL CANCELLIERE - B3
Dott.ssa ... CAVALCA

PROCURA DELLA REPUBBLICA
PRESSO IL TRIBUNALE DI MANTOVA

Sostituti Procuratori della Repubblica
Dr. Marco Martani e Dr. Giulio Tamburini

Procedimento Penale n. 2375/01 mod. 21 R.G.N.R.
nei confronti di CEFIS Eugenio + Altri 10 Imputati

RELAZIONE TECNICA 4ª

PETROLCHIMICO DI MANTOVA (APPARTENUTO ALLE SOCIETÀ MONTECATINI EDISON, MONTEDISON, MONTEDIPE, ENIMONT, ENICHEM, POLIMERI EUROPA): CARATTERISTICHE DELLE SOSTANZE TOSSICHE, MUTAGENE E CANCEROGENE, IMPIEGATE E PRODOTTE NEI DIVERSI PROCESSI/IMPIANTI, ESPOSIZIONI LAVORATIVE, TECNOLOGIA ADOTTATA ED EMISSIONI AMBIENTALI

Consulenti tecnici

Ing. Roberto Carrara e Dr. Luigi Mara

VOLUME PRIMO – Capitolo A

Milano/Mantova 9 settembre 2003

E.2.12 - L'inquinamento ambientale da Mercurio originato dagli impianti Cloro- Soda del Petrolchimico di Mantova

Questi CT nel valutare l'entità - la magnitudo - di questo grave inquinamento ambientale si sono avvalsi di molteplici fonti: la documentazione in atti, la documentazione originata dalla Pubblica Amministrazione sulla base delle autodenunce aziendali, le testimonianze rese nel presente procedimento, la documentazione tecnico-scientifica, le informazioni assunte direttamente, sul campo, sia all'interno del Petrolchimico di Mantova che dei gruppi Montedison ed Enichem.

E.2.12.1- Inquinamento da Mercurio originato dallo scarico nell'ambiente e segnatamente nel fiume Mincio attraverso le acque reflue degli impianti Cloro-Soda (CS) dal 1957 al 1972

Come già accennato, questi impianti per la produzione di Cloro e Soda caustica sono stati messi in produzione al Petrolchimico di Mantova nel 1957.

Considerando una produzione media annua di 100.000 tonnellate di Cloro (eventuali differenze in più o in meno comporteranno le corrispettive variazioni nei consumi di Mercurio) e un consumo di Mercurio pari a 300 g/t di Cloro prodotta dal 1957 al 1972 (si tratta di una valutazione prudenziale [185] per quegli anni), da questi impianti risultano emissioni di Mercurio pari a 30.000 kg/a e una emissione totale nel periodo considerato (15 anni) pari a circa 450.000 kg di Hg. (Si tratta della quantità totale di Mercurio che in questi 15 anni è finita nei diversi comparti dell'ambiente attraverso i fanghi, le acque reflue di processo, le emissioni in atmosfera, le perdite dagli impianti, la contaminazione dei prodotti risultanti dal processo).

[185] Sul punto, per esempio, A. Girelli, L. Mattioli, F. Parisi, danno una perdita di Mercurio di 300 g/t di Cloro, cfr. op. citata, p. 650.

E.2.12.2 - Inquinamento da Mercurio originato dallo sversamento nell'ambiente dei reflui di processo degli impianti Cloro-Soda del Petrolchimico di Mantova, dal 1973 al 1991

Il carico inquinante globale di Mercurio sversato nei diversi comparti dell'ambiente (aria, acqua, suolo e sottosuolo) dagli impianti del ciclo Cloro-Soda (CS) , nel periodo prima considerato (1957-1972), è stato di 450.000 Kg. Si tratta di una enorme emissione, attraverso le diverse matrici, che certamente ha determinato, più che un pesante inquinamento, un vero e proprio disastro ambientale.

Non si pensi a forzature, anzi.

Solo dopo il 1972 tali emissioni, pur rimanendo estremamente elevate, sono state ridotte.

Così il teste Preti Vittorio che ha svolto la propria attività lavorativa dal 1957 fino al 1993 presso il reparto Cloro-Soda, svolgendo in questo arco di tempo, mansioni di grado sempre più elevato (operaio dal 1957 al 1964; capoturno dal 1965-1967; tecnico del gruppo "*Servizio Tecnico del ciclo Cloro-Soda*"dal 1970 al 1975; assistente a giornata degli impianti Cloro-Soda, CR12 e DL, dal 1975 al 1980; capo reparto degli impianti CS5,CS6, CR12 e DL dal 1981 al 1987; capo reparto di tutti gli impianti del gruppo CS nel 1988, tecnico in staff con il Capo Gruppo Cloro-Soda e Dicloroetano dal 1989 al 1992) : << ADR : *In questo momento non ricordo i valori dei consumi di mercurio annuo per tonnellata di cloro come sopraddetto, ma ricordo che per un certo periodo i consumi erano elevati, poi questi hanno avuto una diminuzione significativa, quando l'azienda ha predisposto gli interventi sulle celle di elettrolisi per la sostituzione dei fondi; questi ultimi erano prima costituiti da "sienite" (una specie di granito) sostituiti, come prima detto, con fondi di ferro. Questa sostituzione è stata attuata in circa due anni, penso fra gli anni 1970-72. Dopo il 1972, per quanto ricordo, i consumi di mercurio sono andati via via diminuendo ....*>> (V. Verbale del 20 giugno 2003, che si produce come Allegato 57).

Tenendo presente, come detto di seguito, che nel 1977 i consumi medi di Mercurio erano pari a 85 grammi per tonnellata di Cloro prodotta, nonché dei suddetti interventi aziendali "*sulle celle di elettrolisi per la sostituzione dei fondi*" e che "*Dopo il 1972 ... i consumi di mercurio sono andati via via diminuendo*", per il quinquennio 1973-1977, in modo molto prudenziale, si sono stimati i seguenti consumi di Mercurio :

1973 : 15.000 kg/anno (pari a 150 g di Mercurio/t di Cloro prodotta, ovvero un dimezzamento dei precedenti consumi);

1974 : 12.700 kg/anno (pari a 127 g di Mercurio/t di Cloro prodotta, ovvero il 15 % in meno rispetto al 1973);

1975 : 10.800 kg/anno (pari a 108 g di Mercurio/t di Cloro prodotta, ovvero il 15 % in meno rispetto al 1974);

1976 : 9.200 kg/anno (pari a 92 g di Mercurio/t di Cloro prodotta, ovvero il 15 % in meno rispetto al 1975);

1977 : 8.500 kg/anno (pari a 85 g di Mercurio/t di Cloro prodotta, ovvero il 8 % in meno rispetto al 1976; circa questi consumi si veda quanto riportato qui di seguito).

Per il biennio 1978-1979 si stimano gli stessi consumi del 1977, rispettivamente di 8.500 kg/anno di Mercurio, mentre per gli anni 1980-1991 si sono stimate diminuzioni come indicate nel seguito.

Sul punto, ci si limita agli scarichi nell'ambiente dei reflui contenenti Mercurio, originati dagli impianti del ciclo Cloro-Soda (CS) di Mantova.

Si sottolinea che, dalle informazioni assunte sul campo da questi CT, nel 1977, vi era ancora un consumo di Mercurio di 85 g/t di Cloro prodotta [186].

In particolare, si fa riferimento a uno studio condotto sugli impianti Cloro-Soda degli stabilimenti Montedison di Mantova, Porto Marghera, Priolo, Brindisi, Bussi; in questi stabilimenti il consumo medio di Mercurio era di 85 g/t di Cloro prodotta, e lo stesso rappresentava un valore medio ponderato su una produzione di 120.000 t/a di Cloro; guarda caso proprio l'identica produzione realizzata a Mantova.

Per esempio, a Porto Marghera, il consumo giornaliero di Mercurio era di 13,4 Kg/die (4.891 kg/a) sulla base di controlli effettuati su fasi del processo, questo valore da ulteriori verifiche effettuate a consuntivo, attraverso l'inventario del Mercurio reintegrato nel ciclo, portava ad un consumo effettivo più che doppio : 27,9 Kg/die (10.183,5 kg/a) che, ponderati su una produzione media di 120.000 t/a considerata nello studio, corrispondeva a un consumo di 85 g di Mercurio/t di Cloro prodotta.

Questi consumi giornalieri di Mercurio presso gli impianti Cloro-Soda del Petrolchimico di Mantova, per una produzione media annua (stimata in modo prudenziale) di 100.000 tonnellate di Cloro, corrispondono a emissioni globali di Mercurio (attraverso i fanghi, le acque reflue di processo, le emissioni in atmosfera, le perdite degli impianti, la contaminazione dei prodotti ottenuti dal processo) di 8.500 kg/anno.

In via prudenziale, stimando una ulteriore riduzione dei consumi di Mercurio e delle conseguenti emissioni nei diversi comparti dell'ambiente dal 1980 al 1991 del 10%/anno si ha per quest'ultimo periodo la seguente emissione :

---

[186] Montedison DIPE/Sede – Funzione RIT/ACV, Relazione n°1/77, avente ad oggetto: "*Confronto fra diversi processi di demercurizzazione delle acque da impianto Cloro-Soda*" , relatore Zucala Carlo.

1980 : 7.650 kg/anno;

1981 : 6.885 kg/anno;

1982 : 6.196 kg/anno;

1983 : 5.577 kg/anno;

1984 : 5.019 kg/anno;

1985 : 4.517 kg/anno;

1986 : 4.066 kg/anno;

1987 : 3.659 kg/anno;

1988 : 3.294 kg/anno;

1989 : 2.964 kg/anno;

1990 : 2.668 kg/anno;

1991 : 2.401 kg/anno.

Come si vede, anche stimando prudenzialmente una produzione annua di Cloro di 100.000 tonnellate invece delle 120.000 tonnellate installate e considerando le suddette riduzioni annue dei consumi di Mercurio siamo sempre in presenza di un enorme inquinamento da Mercurio.

Nella Figura E.17 che segue si presenta l'andamento dei consumi cumulati di Mercurio per quinquenni dal 1957 al 1991.

ALLEGATO 2

DIPE/LAI/LAV/3

Verbale di riunione n. 23/76

RIUNIONE ~~DEL~~ 3/3/76 TENUTA PRESSO LO STAB. DI MANTOVA

ESAME DEI LAVORI DA REALIZZARSI NEI PROSSIMI ANNI NELL'IMPIANTO CLORO-SODA DI MANTOVA, MESSA A PUNTO DEGLI STRUMENTI NECESSARI A EVIDENZIARLI TUTTI, PROGETTARLI E PREVENTIVARNE L'ONERE

Presenti:	Ing. Cimarosti	DIMP/MN/VDP
	Ing. Balestrieri	Rappresentante DIPE/MN
	Dott. Corradi	DIMP/MN/Gr. CS
	Dott. Zilioli	" TG/CS
	Sig. Ferrari	" TG/CS
	Ing. Diacomanoli	" TG/CS
	Ing. Bertoni	" SED
	Dott.Ronconi	" SED
	Ing. Demaldé	" PAS
	Dott. Alessi	" PAS
	Ing. Bonfanti	" UTL
	Ing. Dal Pane	" UTL
	Dott. Carraro	" CER
	Ing. Prina	DIPE/RTC/Sede
	Dott. Ferrari	RTC
	Ing. Stocchi	RTC
	Ing. Davalli	PRO/MAN
	Ing. Arzani	PAS
	Ing. Ramogida	PIA
	Ing. Menicati	LAI

Milano, 8/3/76

relatore: Ing. A. Menicati

A) ARGOMENTO

La riunione aveva lo scopo di:

- impostare il lavoro di indagine volto ad evidenziare tutti i problemi aperti sull'impianto cloro-soda di Mantova e fissarne il grado di urgenza di ciascuno;
- stabilire la composizione dei Gruppi di Lavoro che dovranno elaborare la risoluzione dei problemi così evidenziati, mettere a punto un preprogetto per ciascuno di essi e giungere ad una stima di costo;
- stabilire il programma di intervento dei Gruppi di Lavoro e gli obiettivi da raggiungere;
- esaminare nel dettaglio i problemi più importanti, oggi già noti

e ciò per arrivare, sull'arco di un paio di mesi, a conoscere tutti gli interventi di modifica che l'impianto stesso richiederà nei prossimi anni per mantenerlo affidabile all'attuale livello produttivo e il conseguente impegno finanziario.

B) CONCLUSIONI

1) Si sono costituiti due Gruppi di Lavoro così composti:

- Gruppo 1, il cui responsabile sarà il Dott. Zilioli di TG/Mantova, che affronterà i problemi di igiene ambientale e di ecologia.

- Gruppo 2, il cui responsabile sarà il Sig. Ferrari di TG/Mantova, che affronterà i problemi di esercizio e di sicurezza.

La composizione effettiva dei due Gruppi verrà stabilita dalle Funzioni di fabbrica e sarà riportata su un allegato al presente verbale.

./.

2) I Gruppi opereranno avvalendosi dell'apporto specialistico di funzioni interne e di Società esterne. Si è posto l'accento sul fatto, ritenuto essenziale, che i Gruppi di Lavoro lavoreranno a tempo pieno e avvalendosi dell'apporto ingegneristico di una Società esterna (probabilmente Chemint, già sperimentata positivamente presso altre nostre Unità) per non essere intralciati da ritardi derivanti dalle attività rutinarie proprie e dei nostri Servizi di ingegneria. Anche il personale esterno verrà quindi posto a disposizione a tempo pieno.

3) Si è stabilito che le stime di costo dei singoli interventi avranno grado di approssimazione del ± 30%. Per ottenere questo ed esserne certi, si è posto chiaramente l'accento sul fatto che è necessario elaborare a monte di questa stima un vero e proprio preprogetto che comporta la messa a punto delle scelte processuali e delle eventuali implicazioni. Il preprogetto richiede l'elaborazione dei seguenti documenti di ingegneria:

- schemi di processo con l'indicazione della sola strumentazione rilevante dal punto di vista processuale
- schemi quantificati
- elenco completo delle apparecchiature dimensionate dal punto di vista del processo e con l'indicazione delle caratteristiche fondamentali
- layout di massima
- tabulazione delle emissioni ai limiti di batteria per gli effluenti liquidi, solidi e gassosi, con l'indicazione dei loro quantitativi e della loro composizione
- tabulazione dei fabbisogni di utilities, chemicals, materie prime e dei prodotti in uscita ai limiti di batteria

integrati da documenti particolari per alcuni problemi specifici. Ad esempio la modifica delle balestre di rame richiede il loro disegno, la misura delle correnti delle salite anodiche richiede la specifica degli strumenti e lo schema elettrico relativo, ecc.

./.

4) Sempre per essere certi della validità delle stime ottenute i Gruppi di Lavoro sottoporanno gli elaborati all'esame delle funzioni specialistiche di fabbrica interessate e passeranno alla fase di stima del costo dopo averne ottenuto l'assenso.

5) I Gruppi di Lavoro faranno riferimento al Responsabile Tecnico di Iniziativa di Milano al quale compete l'onere del coordinamento generale e del reperimento di tutte le risorse necessarie a permetterne il funzionamento e il rispetto degli obiettivi.

6) Si è convenuto che la conoscenza attuale dello stato dell'impianto e il grado di affinamento attuale delle soluzioni dei singoli problemi non sia tale da permettere di assumere l'impegno di completare il lavoro in due mesi circa.
Si è stabilito che il programma di tempo impegnativo verrà fissato dopo tre settimane di effettivo lavoro dei Gruppi, in occasione di una riunione che verrà appositamente convocata.

7) I Gruppi provvederanno a suddividere i lavori in due categorie fondamentali: da una parte quelli da ritenersi inevitabili se si vuole mantenere in marcia l'impianto (siano essi lavori di tipo ecologico o di risanamento ambientale, siano lavori volti a eliminare deficienze meccaniche strutturali o da invecchiamento), dall'altra parte lavori che si prefiggono miglioramenti tecnologici o aggiornamenti, per i quali verrà quindi valutato il corrispondente ritorno economico.

8) I Gruppi provvederanno ad indicare i programmi di realizzazione, cioè a fissare la scala dei tempi secondo i quali passare alla realizzazione effettiva.

./.

9) Si è precisato che nell'impostazione delle soluzioni per i lavori di natura ecologica o di risanamento ambientale si farà riferimento alla legislazione attuale, senza ipotizzare eventuali variazioni future, salvo nei casi in cui il processo a nostra diposizione garantisca già valori migliori. In questi casi i Gruppi di Lavoro fisseranno loro stessi gli obiettivi che ragionevolmente si possono raggiungere.

10) Si è precisato che il livello produttivo attuale, il cui mantenimento nel tempo è l'obiettivo che ci si pone, è di ton/a 125.000 di Cl_2.

11) Si è indicata in prima approssimazione la quantità e qualità delle forze esterne da prevedere, salvo rettifica a lavori iniziati. Esse sono:

- 3 periti disegnatori, di cui uno elettrico, uno strumentale, uno meccanico
- 1 calcolatore di processo
- 1 preventivista.

C) ESAME DI DETTAGLIO DEI PROBLEMI OGGI GIA' NOTI

1) Problemi di esercizio, produzione e manutenzione

a) Sostituzione delle celle

Occorre sostituirne 64 sull'arco di 4 anni.
La giustificazione del cambio è duplice.
Da un lato esso è volto ad evitare un vero e proprio collasso meccanico che è prevedibile in quanto si tratta delle celle installate nel 1957 - 58 col vecchio fondo in sienite e piastra di ferro sovrapposta successivamente.
Dall'altro lato la sostituzione porterà grossi benefici dal punto di vista ecologico e ambientale data la minor frequenza delle manutenzioni prevedibili e data la struttura di cella più moderna.

./.

Durante la sostituzione non si avrà sostanziale riduzione di produzione perchè la fermata di cella per sostituzione è largamente compensata dal maggior grado di utilizzabilità dell'impianto conseguente al cambio stesso, compenso tanto maggiore quanto più avanza il lavoro di sostituzione.

Si valuterà a suo tempo se sarà opportuno continuare a realizzare la sostituzione (20 sono già state cambiate e 10 lo saranno quest'anno) in conto manutenzione o con RdA apposita. In tutti i casi l'impegno finanziario verrà conteggiato nel presente censimento in quanto esso è senz'altro rilevante.

b) Equilibratura elettrica delle celle di testa di ogni banco

La conformazione attuale dei barraggi che adducono la corrente da un banco all'altro o dalle macchine ai banchi è tale da determinare squilibri di tensione nelle due celle di testa e nelle due celle di coda di ogni banco. La modifica di questi barraggi può comportare minori cadute di tensione di 200 mV/cella pari a 1,5 Volt/sala.
Oltre a questo minor consumo energetico si otterrà il vantaggio di una marcia più sicura (minori corti circuiti, minor H_2, ecc.).

c) Miglioramenti dei contatti elettrici nelle celle

Si possono ottenere da 10 a 20 mV per cella di minori cadute di tensione.

d) Razionalizzazione circuito cloro per eliminare i forti trascinamenti di acqua dalle torri di lavaggio, con conseguente diminuzione di consumi di H_2SO_4 ed eliminazione dei depositi di solfato nei tubi.

E' un lavoro che porterà ad una diminuzione nei consumi di H_2SO_4 (circa 15÷20 Kg/ton Cl_2) e nelle fermate necessarie a pulire i tubi di adduzione del cloro ai compressori.

./.

e) Saturazione salamoia

Dal momento che l'attuale saturazione, costituita da 8 apparecchi in parallelo, fa prevedere interventi di manutenzione straordinaria rilevanti, si ritiene opportuno valutare in parallelo la possibilità di sostituire questa sezione con altra nuova, esaminando la soluzione Marghera ed eventuali proposte De Nora.
Si confronteranno sia gli oneri economici delle soluzioni nuove con quella del ripristino della affidabilità della attuale saturazione, sia le garanzie di ordine tecnico delle diverse alternative.

f) Circuito salamoia

Occorre aumentare la portata del circuito aumentando la portata delle stazioni di pompe. Ciò si otterrà col cambio della girante delle attuali pompe, là dove possibile, e con l'aggiunta di una terza pompa in parallelo alle attuali nella altre posizioni.

g) Stoccaggio soda

Occorre prevedere un incremento pari a circa 1000 mc.

2) Problemi di igiene ambientale

a) Ventilazione della sala elettrolisi

L'attuale ventilazione della sala elettrolisi (50÷55 ricambi orari pari a circa 1.700.000 mc/h di aria di cui 700.000 mc/h di immissione forzata) non permette il mantenimento sotto i limiti di MAC dei vapori di Hg in sala in tutti i punti e durante tutto l'anno. Infatti durante i mesi estivi circa un 20% delle rilevazioni supera i 50 γ, sia pure di poco, (la media estiva si fissa in genere sui 30÷40 γ, mentre negli altri mesi risulta di 20÷30 γ).

Il problema non si porrebbe neppure nei mesi estivi se la controparte sindacale accettasse l'interpretazione del contratto di lavoro secondo la quale è da prendere in conside

./.

razione il quantitativo totale di Hg inspirato, ottenuto considerando i tempi di esposizione oltre ai valori di contenuto nell'aria.
Inoltre si denuncia l'alta rumorosità dell'impianto di ventilazione che fa registrare 88 dbA all'altezza del piano di lavoro, superiore agli 85 dbA che si assumono come valore da non superare per esposizione di 8 ore.

Si ritiene che non sia possibile ottenere risultati determinanti relativamente all'aspetto mercurio con ulteriori interventi sul piano della ventilazione.

Si punta invece sul fatto che una serie di lavori di miglioramento impianto attualmente in corso (ad esempio il completamento della chiusura delle T.U., l'applicazione di una tenuta sull'albero delle pompe Hg, la sistemazione cavallotti H_2, l'asportazione di apparecchi non più utilizzati, ecc.) diminuirà ulteriormente le emissioni di Hg.

Si pensa poi di intervenire sugli estrattori attuali (montaggio dei Roots) per eliminare il problema del rumore e contemporaneamente ottenere un incremento di portata di aria che, unito alla diminuzione delle emissioni e alla già avviata eliminazione di aperture del fabbricato che fanno entrare una parte di aria in zone ove non è utile, dovrebbe abbassare ulteriormente la media della concentrazione e quindi diminuire anche la percentuale delle punte oltre il MAC.

In sostanza si ritiene di poter essere abbastanza ottimisti relativamente a questo problema, anche confrontando la situazione di Mantova con altri impianti esteri recentemente visitati.

Diversa e più grave è la situazione relativa al microclima, stante anche il fatto che il clima locale non è certamente tale da favorirci.

Ma anchè in questo settore non si ritiene possibile ottenere risultati di rilievo con interventi di natura impiantistica.
In sostanza il grosso è stato fatto; qualche miglioramento si otterrà con gli incrementi di portata di aria accennati sopra ma si punta soprattutto su interventi di organizzazione del lavoro per ridurre sempre più i tempi di esposizione.

./.

Si cita ad esempio il fatto che la squadra revisioni celle nel periodo estivo lavora fra le 6 e mezzogiorno, che il cambio delle celle tende a diminuire progressivamente il numero delle aperture delle celle e quindi, a sostituzione completata, si potrà organizzare il lavoro in modo da non effettuare nessuna apertura di cella (se non di emergenza) nei mesi estivi, ecc.

In conclusione si pensa che il problema tenderà ad attenuarsi progressivamente nei prossimi anni.

b) Misura delle correnti delle 14 salite anodiche

Attualmente l'equilibratura delle correnti viene fatta con la pinza amperometrica.
Il vantaggio di una misura automatica è duplice; da un lato si ha una diminuzione dei tempi di permanenza degli uomini in zone calde e inquinate, dall'altro si ha una riduzione dei consumi energetici e una maggior regolarità di marcia.

c) Trattamento condense clorate

Il problema è già completamente studiato ed è in corso di emissione una ADI per 170 ML.

d) Applicazione refrigeranti H2 su ciascun disamalgamatore

e) Miglioramento della strumentazione di cella (analizzatore H_2/Cl_2 in uscita celle, uno per banco; portata acqua ai disamalgamatori; portata Hg in celle; portata salamoia alle celle, ecc.).

./.

3) Problemi ecologici

a) Demercurizzazione dell'aria aspirata dalle testate e dalle vaschette

E' già stato completato lo studio secondo il sistema Calomel ed è in corso la preventivazione. Si ritiene però opportuno confrontare questa soluzione con quanto già fatto in altre nostre unità; RT provvederà ad avviare le relative azioni.

b) Demercurizzazione H2

Il quantitativo di Hg trascinato è oggi sui 7.000 γ. Dal momento che la demercurizzazione non è chiesta dall'utenza per motivi di processo, ma è esclusivamente dettata dal desiderio di non distribuire Hg in tutto lo stabilimento soprattutto attraverso le condense della linea, il PAS di fabbrica provvederà a fissare il valore di purezza desiderato cercando di non prefiggersi traguardi troppo ambiziosi che non possano essere raggiunti con impianti semplici (lavaggio e raffreddamento spinto, ad esempio).

c) Demercurizzazione H_2O

L'obiettivo che ci si pone è di scendere al di sotto dei limiti fissati dalla legge della Regione Lombardia, di imminente varo, che prevede il limite di 50 ppb.
Fra PAS di sede e di stabilimento si è già concordato che tale valore sarà verificato allo scarico della fogna acida prima della diluizione con le acque di raffreddamento e piovane.
Il valore sopra citato è già oggi raggiunto come media, ma si verificano spesso (circa il 20% dei rilievi) punte oltre il valore, soprattutto in coincidenza con fuori servizio del filtro Stellar, o di scarichi accidentali o di rigenerazione di filtri a resina o simili.

Il montaggio in corso del secondo filtro Stellar migliorerà la situazione.

In incontri specifici fra RT di Sede e le Funzioni interessate di Fabbrica verrà deciso quali obiettivi prefiggerci e quale integrazione alle installazioni attuali operare.

./.

d) Fanghi contenenti Hg

Si tratta di:

- fanghi da decantatore delle acque	:	30÷40 tonn/a al 90% di H_2O con 3% di Hg
- fanghi da filtro delle acque	:	3÷4 tonn/a allo 0,8÷1% Hg
- fanghi da filtro NaOH	:	10 tonn/a con 10÷15% Hg
- fanghi dei Kelly e del decantatore salamoia	:	quantità insignificanti con 100÷500 ppm Hg

Oggi essi vengono infustati e interrati, o avviati a Monticano salvo quelli dei Kelly che si scaricano in fogna acida.

E' in corso il lavoro per addurre queste sostanze a vasche interrate ai limiti di batteria ove lasciarli essiccare.
Si ritiene non pericolosa questa soluzione in quanto il Hg ivi contenuto è non facilmente solubile in acqua e il terreno ove sono ricavate le vasche è argilloso.
Comunque verrà avviata una indagine per verificare la potenza dello strato argilloso.

Incontri specifici fra RT di Sede e Funzioni interessate di Fabbrica saranno promossi allo scopo di verificare la possibilità di altri interventi, anche alla luce di quanto allo studio presso altre fabbriche.

e) Installazione di un secondo filtro Funda per NaOH

Il problema è già completamente studiato ed è già stata avviata una ADI per 148 ML.

f) Miglioramenti alla declorazione salamoia

Il problema è già completamente studiato ed è in emissione una ADI per 40 ML.

./.

4) Lavori di sicurezza

a) Installazione di un gruppo elettrogeno al CS 4 per garantire la continuità di marcia dell'impianto abbattimento sfiati.

b) Bonifica del capannone cloro liquido

Si tratta di studiare un sistema di aspirazione rapida e abbattimento di eventuali fughe di cloro nel capannone.

c) Determinazione dell'umidità del cloro sulla mandata dei compressori.

d) Sistemi di sicurezza al caricamento delle bombole del cloro liquido

E' già avviata una ADI per 137 ML.

Copia distribuita ai presenti ed a:

Ing. Fogagnolo	DIPE/VDG/TEC
Dr. Reichenbach	PRO
Dr. Santamato	PAS
Ing. Gallinari	LAI
Prof. Pregaglia	RT
Dr. Cavallo	PIA
Ing. Bergamaschi	DIMP/MN/VDS
Ing. Cirocco	DIMP/MN/DIR

ALLEGATO 3

Archivio

DIPE/MN/CS

NOVEMBRE 1976

N O T A T E C N I C A 17/76

BILANCIO DELLE PERDITE ANALIZZATE DI MERCURIO E SITUAZIONE FUTURA PRESUNTA IN BASE ALLE MODIFICHE PREVISTE NELL'ARCO DEI PROSSIMI 4 ANNI

Relatore : Dr. ZIGLIOLI

Ha collaborato : Dr. Olindo - CER/MN

montedison

TABELLA I

BILANCIO CONSUMI MERCURIO ANALIZZATI NELL'IMPIANTO C.S. NEL PERIODO 17-10-75/16-10-76 (CLORO PRODOTTO NEL PERIODO : 120'666 t)

	TIPO DI SCARICO	PORTATA		ANALISI Hg NELLO SCARICO		CONSUMI Hg		BILANCIO PRECEDENTE g/t Cl_2
		UNITÀ MISURA	VALORE	UNITÀ MISURA	VALORE	Kg/d	g/t Cl_2	
1	SODA CAUSTICA	t/d 100 %	322	g/t	0.7	0.22	0.68	0.11
2	IDROGENO	mc/d 10^3	1 [illegible]	mg/mc	7.0	0.80	2.40	3.30
3	CLORO	t/d 100 %	330	g/t	0.13	0.04	0.13	0.13
4	IPOCLORITO	t/d t.q.	62	g/t	1.2	0.07	0.23	—
	TOTALE (1+2+3+4)					1.13	3.44	3.54
5	FOGNA ACIDA	mc/h	1'000	mg/mc	25	0.61	1.84	2.19
6	FOGNA BIANCA	mc/h	18'000	mg/mc	0.5	0.22	0.7	1.33
	TOTALE (5+6)					0.83	2.54	3.52
7	ARIA AEROTO	mc/h	8'000	mg/mc	35	6.72	20.36	16.00
8	ARIA AMBIENTE	mc/h x 10^3	1'760	γ/mc	20	0.85	2.56	3.52
	TOTALE (7+8)					7.57	22.92	19.52
9	FANGHI DOOR	Kg/d 15 % solidi	110	%	4	4.40	13.30	13.00
10	FANGHI STELLAR	Kg/d 100 % solidi	16	%	6	1.00	3.03	3.00
11	FANGHI FONDA	Kg/d 100 % solidi	9	%	14.6	1.32	4.00	15.33
12	FANGHI SALAMOIA	Kg/d 10 % solidi	400	%	0.03	0.12	0.36	0.40
	TOTALE (9+10+11+12)					6.84	20.69	31.73
	TOTALE GENERALE						49.59	58.31

1 - COMMENTI AI VALORI E ALLE VARIAZIONI RISPETTO AL BILANCIO PRECEDENTE -

Nel periodo considerato (366 giorni) sono state prodotte:

- 120.666 t di cloro
- 135.990 t di NaOH al 100% (di cui 12.000 t al 100% inviate agli altri Reparti di Stabilimento; 1.100 t al 100% per consumi interni CS; 5.200 t al 100% per la produzione di IPO)-
- 114.10^3 m^3/d di idrogeno (calcolati a pressione atmosferica e 25 °C)-
- 22.613 t di ipoclorito -

1.1 - Mercurio nella soda

Il quantitativo di mercurio in Tabella I è quello nella soda spedita ai clienti.
Il calcolo della concentrazione di Hg è stato effettuato tenendo presente che per 7/10 del tempo funziona il filtro Funda (con una conc. di Hg nella soda filtrata di 0,2 ppm - p/p sul secco) e per 3/10 i vecchi filtri a candele (con una conc. nella soda filtrata di 2,0 ppm).
La differenza con il valore del '75 è imputabile al fatto che non era stato tenuto conto del periodo in cui sono in funzione i filtri a candele.

1.2 - Mercurio nell'idrogeno

Il dato tiene conto del mercurio recuperato dalle guardie lungo la linea che va al PR11 (circa 10 Kg/mese).

1.3 - Mercurio nell'ipoclorito

Non era stato conteggiato nei precedenti inventari per mancanza di metodo analitico.

1.4 - Mercurio in fogna acida

Come per il '75 è stato calcolato in base alle concentr. rilevate al terminale di Stabilimento.
Il dato così ricavato tiene conto (sopratutto da quando l'analisi viene effettuata ogni 4 ore) del mercurio effettivamente uscito dallo stabilimento attraverso la fogna acida anche in occasione di fuori servizi o altre anomalie di impianto.

1.5 - Aria aeroto

E' la nostra più grossa perdita di mercurio e, purtroppo, è anche quella che conosciamo con minor precisione. Infatti difficoltà nella misura della portata, fenomeni di trascinamento e di condensazione rendono l'analisi assai problematica e soprattutto poco ripetibile.
A questo inconveniente si è cercato di ovviare eseguendo numerose analisi, dalle quali è emerso che il valore più attendibile risulta 35 mg/mc.

1.6 - Aria ambiente

La variazione riscontrata rispetto al bilancio '75 è da attribuire alle modifiche effettuate durante l'anno (chiusura testate celle e tenuta ermetica su albero pompe mercurio) che hanno ridotto da 25 γ/m^3 a 20 γ/m^3 la concentrazione media all'interno della sala.

1.7 - Fanghi filtro Funda

La notevole variazione di specìfico (da 15,33 g/t Cl_2 a 4,0 g/t Cl_2) è dovuta al diverso procedimento di calcolo effettuato.
Nel '75 le perdite di Hg erano state conteggiate in base alla media delle analisi sul pannello esausto del filtro: in tale analisi, alla intrinseca difficoltà di un omogeneo campionamento dei fanghi in genere, si somma in particolare il fatto che i fanghi del filtro Funda sono costituiti da uno strato di carbone (privo di Hg) e uno strato sovrastante di impurezze dove è presente il mercurio. Questo fenomeno rende il campionamento ancora più difficile e scarsamente significativo.
Nell'attuale bilancio si è preferito conteggiare il mercurio in base alla differenza di concentrazione del metallo tra entrata e uscita filtro: in tal modo l'unico dubbio riguarda le analisi di Hg nella soda, analisi che presentano un margine di errore ragionevolmente basso.

Nel conto si è considerata pari a 5,2 ppm la conc. media di Hg in entrata filtro e 0,2 ppm la conc. in uscita.
Un altro fattore che ha determinato l'alto specifico del '75 è stata un'esagerata valutazione del quantitativo dei fanghi prodotti dal filtro Funda.

2 - VARIAZIONI PRESUNTE DELLE NS. PERDITE ANALIZZATE NEI PROSSIMI QUATTRO ANNI -

La Tabella II illustra schematicamente le variazioni previste. In particolare:

2.1 - Mercurio nei prodotti

Entro circa un anno verrà installato sul circuito soda un secondo filtro Funda, eliminando così i vecchi filtri a candele.
Le perdite di mercurio nella soda prodotta e spedita ai clienti passeranno dagli attuali 0,68 gr/t Cl_2 a circa 0,2 gr/t Cl_2.

Attraverso l'idrogeno si ha la maggior perdita di Hg nei prodotti (70% del totale).
L'idrogeno viene utilizzato quasi totalmente al Rep. PR11 dove si deposita in parte sul catalizzatore e in parte finisce nel prodotto.
Non è per il momento previsto alcun intervento per ridurre questa perdita.

Per il cloro e l'ipoclorito non sono previste variazioni significative, per cui le perdite globali di Hg nei prodotti passeranno dagli

T A B E L L A II

CONFRONTO TRA LE PERDITE ANALIZZATE (MANTOVA)
E LE PROPOSTE DI ALTRE NAZIONI (gr Hg/t Cl_2)

	PROPOSTE FRANCESI	PROPOSTE SVEDESI	PROPOSTE EPA (USA)	PROPOSTE CEE	AUSPICI BIT Cl_2 '73	MANTOVA '76	MANTOVA '80
Prodotti	2,0	1,5	—	—	2,0	3,4	2,9
Acque	—	0,2	3,5	1,0	2,0	2,5	0,7
Aria	8,0	2,2	6,5 *	—	9,0	23,0	3,0

* Tale valore ingloba anche le perdite di mercurio nell'idrogeno-

NB.- Non vengono qui evidenziati i fanghi, in quanto già attualmente non scaricato nell'ambiente.

attuali 3,4 gr/t Cl_2, entro circa un anno, a 2,9 gr/t Cl_2 circa (v. Tab. II).

2.2 - Mercurio nelle acque

I valori riportati nella Tabella I indicano i consuntivi delle perdite di Hg avutesi nel periodo considerato. In particolare nel caso delle perdite nelle acque, a differenza di quelle nell'aria e nei prodotti, è stato possibile, grazie alla frequenza delle analisi, cogliere e quantificare anche tutte le perdite anomale verificatesi, ottenendo in tal modo valori che presentano un buon grado di approssimazione.

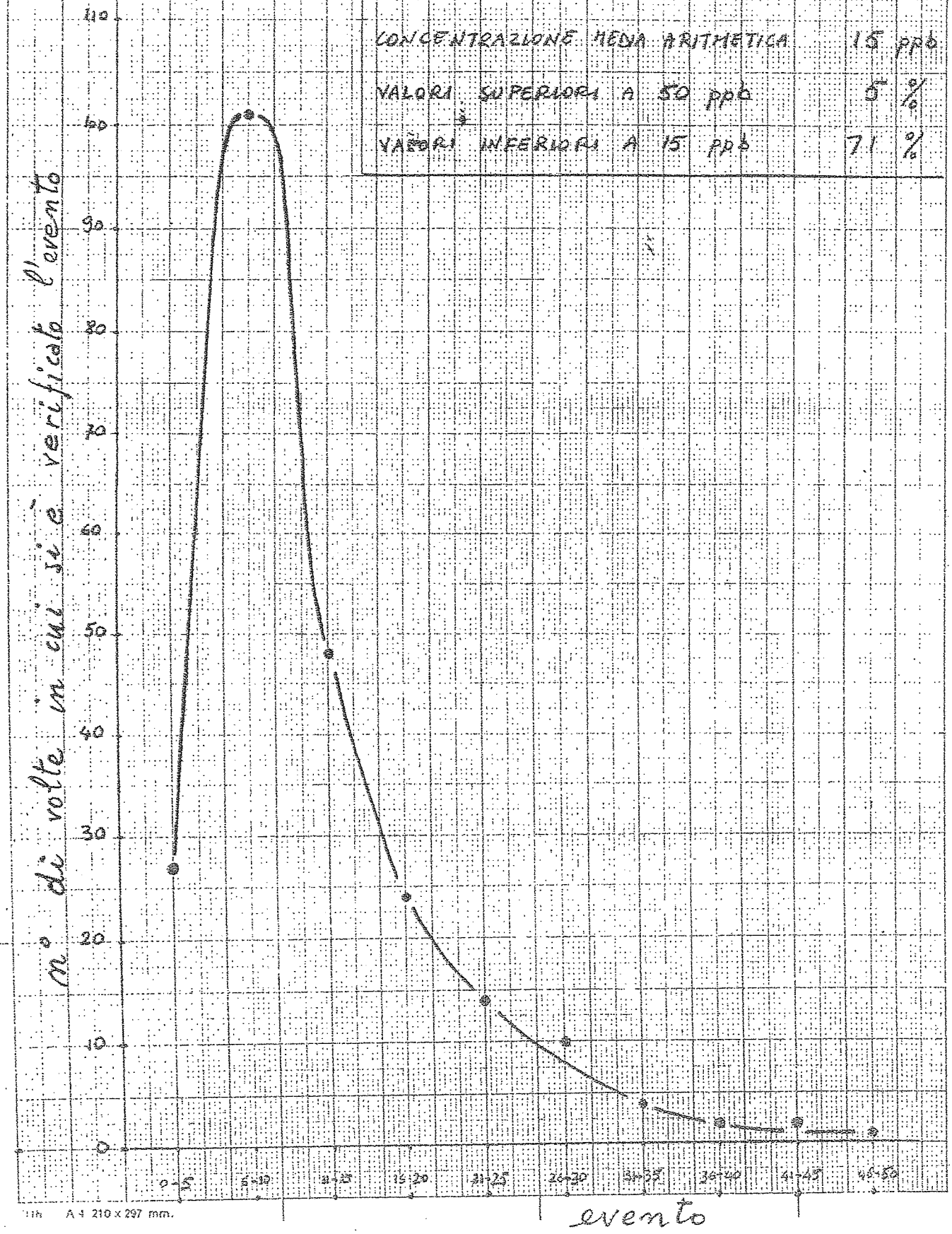
2.2.1 - Fogna Acida

In riferimento a quanto detto sopra e in considerazione del fatto che dal 15 Ottobre scorsa la nuova Centrale Termica non ritira più salamoia per la rigenerazione delle resine (e quindi non scarica più Hg in fogna acida), si è cercato di valutare l'attuale situazione della fogna acida.
Il grafico allegato mostra una gaussiana costruita utilizzando le analisi effettuate a partire dal 15 Ottobre fino al 24 Novembre. Tale curva ci dice che il valore di concentrazione più probabile è compreso nell'intervallo 6 - 10 ppb e che il 71% dei valori è inferiore a 15 ppb, mentre la media aritmetica (che tiene conto anche dei

FOGNA ACIDA

ANDAMENTO DELLA CONCENTRAZIONE DI MERCURIO
DAL 15 OTTOBRE 1976 AL 24 NOVEMBRE 1976.

NUMERO ANALISI	246
CONCENTRAZIONE MEDIA ARITMETICA	15 ppb
VALORI SUPERIORI A 50 ppb	5 %
VALORI INFERIORI A 15 ppb	71 %



A 4 210 x 297 mm.

valori anomali dovuti a cause accidentali) è pari a 15 ppb.

Essendo la portata della fogna stimata in 1.000 mc/h, ciò si tramuta in una perdita di 15 gr/h di mercurio che, risalendo alla fonte, risultano così suddivisi:

Salamoia rigeneraz. resine CS	3,5 g/h
Salamoia rigener. resine Centrale Vec.	0,6 "
Perdite accidentali salamoia	2,0 "
Acque clorate	0,6 "
Impianto trattamento	1,0 "
Lavaggio Kelly	1,5 "
Soda ai Reparti	1,0 "
	10,2
Perdite non analizzate	4,8
	15,0

Esaminando le varie voci possiamo fare le seguenti previsioni:

- salamoia rigenerazione resine: tale perdita verrà eliminata a sostituzione celle avvenuta, inviando poi al trattamento anche la salamoia in questione (tempo: 4 anni).
- perdite accidentali salamoia: anche in questo caso sarà possibile convogliare al trattamento alcuni cunicoli della zona salamoia, per cui è presumibile che sia possibile dimezzare la perdita (tempo: 4 anni).
- acque clorate: la perdita verrà completa-

mente eliminata con la modifica in atto che prevede la raccolta e l'utilizzo di tali condense (tempo: 18 mesi).

- lavaggio Kelly: con l'installazione delle nuove pompe di trasferimento fanghi, sarà possibile recuperare anche buona parte della salamoia e dell'acqua di lavaggio che accompagna appunto i fanghi. Si presume in tal modo di passare dall'attuale perdita di 1,5 gr/h a circa 0,5 gr/h (tempo: 6 mesi).
- soda ai reparti: con l'installazione del II° filtro Funda si arriverà ad una perdita di circa 0,3 gr/h.

In conclusione le perdite analizzate saranno presumibilmente le seguenti:

Salam. rigener. resine Centrale Vecchia	0,6	g/h
Perdite accidentali salamoia	1,0	"
Impianto di trattamento	1,0	"
Lavaggio Kelly	0,5	"
Soda ai Reparti	0,3	"
	3,4	"

La perdita si riduce così dai 10,2 gr/h ai 3,4, cioè del 67%. Supponendo che anche le perdite non analizzate si riducono della stessa percentuale, questa quota passerà da 4,8 gr/h a 1,6 gr/h.
In totale il mercurio perso in fogna acida (tra circa 4 anni) dovrebbe aggirarsi intorno a 5,0 gr/h.
Se la portata della fogna acida rimarrà di

1.000 mc/h, la concentrazione equivalente di mercurio sarà pari a 5 ppb. A questo punto è opportuno fare osservare che tale valore non rappresenta un tetto, bensì una concentrazione media, per cui non saranno infrequenti anche valori superiori ai 5 ppb.
Se invece si volesse giungere ad un valore garantito inferiore ai 5 ppb, sarebbe necessaria una "chiusura" totale della fogna acida mercurosa dell'impianto e invio dell'intera portata al trattamento che presumibilmente avrebbe bisogno di un ulteriore stadio di rifinitura oltre ad una pulizia estremamente accurata dei pozzetti di tutto il ramo acido dello stabilimento.

2.2.2 - Fogna bianca

Attualmente in fogna bianca si ha una perdita valutata in 9 gr/h, di cui 2 gr/h provenienti dalle condense compressori idrogeno e 2 gr/h da perdite di refrigeranti posti sui circuiti di acque mercurose o dell'idrogeno. Quindi 4 gr/h costituiscono il valore di "fondo" delle perdite in bianca; i restanti 5 gr/h sono principalmente da attribuire alle acque di dilavamento della zona circostante l'impianto in occasione di piogge. Una certa quota di questi 5 gr/h pare tuttavia imputabile a mercurio presente nelle acque di sollevamento dello stabilimento: il discorso deve essere qui necessariamente cauto in quanto si ha

a che fare con valori di concentrazione estremamente bassi (0,1 - 0,2 ppb), cioè ai livelli estremi delle possibilità analitiche attuali. Resta comunque il fatto che anche 0,1 ppb, riferiti ad una portata di 18.000 mc/h, renderebbero conto di 1,8 gr/h, una porzione cioè non indifferente dei 5 gr/h non analizzati.
In ogni caso la concentrazione media di mercurio valutata oggi in fogna bianca è di 0,5 ppb, equivalente appunto ai 9 gr/h sopra menzionati.
Per quanto riguarda la situazione futura è da ritenere che la prevista costruzione di un impianto di abbattimento di mercurio dall'aria aspirata da testate e vaschette celle apporterà un notevole miglioramento della situazione, dato che da questa via proviene la maggior parte del mercurio immesso nell'atmosfera, mercurio che poi si deposita parzialmente nella zona circostante l'impianto e che quindi finisce in fogna bianca con l'acqua piovana.
Dei 5 gr/h non analizzati ci sembra abbastanza ragionevole supporre che 2 gr/h verranno recuperati per questa via; se a questi aggiungiamo i 2 gr/h delle condense dei refrigeranti H_2 che si prevede, entro un paio d'anni, di inviare al trattamento acque si avrà una perdita finale di 9 - 4 = 5 gr/h di mercurio in fogna bianca.
Rimanendo la portata su valori di 18.000 mc/h, si otterrà una concentrazione di mercurio di 0,3 ppb circa, concentrazione che, come già

detto prima, è tra l'altro difficilmente rilevabile.

2 - 3 - MERCURIO NELL' ARIA

Con l'installazione dell'impianto di trattamento dell'aria aspirata da testate e vaschette celle, la perdita di mercurio per tale via verrà ridotta non più di 0,5 gr/t Cl_2, per cui, aggiungendo i 2,5 gr/t Cl_2 dell'aria ambiente, si avrà globalmente una perdita di mercurio nell'aria di 3,0 gr/t Cl_2.

3 - CONSIDERAZIONI

Come si vede dalla Tabella I, le perdite totali di Hg analizzate assommano a ca. 50 gr/t Cl_2.
In base ad una valutazione dei possibili errori compiuti nei vari conteggi (campionamento, metodo d'analisi, portate, variabilità della perdita, etc.), è stato stimato che la perdita globale potrebbe variare da un minimo di 40 gr/t Cl_2 ad un massimo di 70 gr/t Cl_2.
Si rileva che dalle varie voci di perdita, quelle nell'aria aeroto e nei fanghi in genere incidono in maniera determinante sulla variabilità del valore complessivo delle perdite.
Purtroppo si verifica che proprio le perdite più consistenti sono anche quelle che presentano una maggiore incertezza nella valutazione.

Per quanto riguarda la differenza eventualmente risultante tra il prossimo inventario radiochi-

mico ed il valore globale delle perdite analizzate quì riportato, è opportuno far osservare che a tale differenza contribuiscono tre cause di natura diversa:

a) - errori nelle perdite analizzate che sono stati valutati prima.;

b) - errore nell'inventario, sia per quanto riguarda la misura radiochimica, sia per quanto riguarda la stima e il conteggio del Hg extracelle. Tale errore, valutato tempo addietro (nel caso di un impianto tipo MN), sarebbe di $\pm$ 50 gr/t Cl_2 di Hg.

c) - perdite meccaniche, praticamente non valutabili a priori.

Zifidi

ALLEGATO 4

Copia x Dip. Mocchi

DIPE/MANTOVA
TG/CS

1/10/1979

P R O M E M O R I A 4/79

Oggetto : PIANO MERCURIO ZERO : Andamento del piano al CS di Mantova ; situazione al 30/9/79

1 - Premessa

Il piano è stato varato nel Settembre 1977 con lo scopo di seguire il "PROBLEMA MERCURIO" sotto tutti gli aspetti. Per ogni impianto cloro-soda della divisione DIPE è stato nominato un responsabile che "A TEMPO PIENO" si interessasse del problema.

2 - Situazione iniziale

Il "PROBLEMA MERCURIO" nell'impianto CS di Mantova è sempre stato seguito con molta attenzione in particolare dopo il montaggio di anodi metallici, l'impiego di sale raffinato, la messa in esercizio del Calcolatore di processo e l'avviamento dell'impianto di trattamento delle acque mercurose.
La situazione esistente per quanto riguarda il BILANCIO MERCURIO è riassunta nella tabella seguente e si riferisce al consuntivo del 1977.
I valori indicati rappresentano le aliquote del mercurio in gr/t di cloro prodotto.

PRELIEVO DA MAGAZZINO	94 gr/ton	Cl_2
CONTENUTO NEI FANGHI	21,23 "	"
PRODOTTI	3,24 "	"
EFFLUENTI LIQUIDI	2,50 "	"
EFFLUENTI GASSOSI	23,93 "	"
PERDITE SCONOSCIUTE	43,10 "	"
CONSUMO IN ELETTROLISI	72,77 "	"

montedison

3 - Interventi effettuati

3.1 - Campionamenti e analisi

Allo scopo di rendere omogenei e quindi confrontabili i risultati dei 4 Reparti Cloro-soda della divisione sono state approntate, da parte di CER/P.Marghera, le metodologie di campionamento e di analisi sui vari effluenti (liquidi, gassosi) e sui residui (Fanghi).
La raccolta è stata distribuita ai CER degli stabilimenti di BRINDISI - MANTOVA - P.MARGHERA - PRIOLO.

3.2 - Perdite analizzate e sconosciute

E' stata effettuata una indagine per determinare la reale entità delle perdite di mercurio relative ai singoli fluidi.
Si è cercato di individuare e quantificare i vari punti di perdita per ridurre l'aliquota attribuita alle "PERDITE SCONOSCIUTE".

3.3 - Modalità operative

Le operazioni riguardanti la manutenzione celle sono state modificate in alcuni punti ; è stato fissato un programma per la pesatura del mercurio contenuto nelle celle in maniera di mantenere costante ai valori pre - fissati la dotazione delle singole celle : questo è condizione essenziale per una buona marcia delle celle stesse.

3.4 - Lavori

Sono stati eseguiti lavori che hanno consentito di inviare al trattamento alcuni STREAMS di acque mercurose che versavano direttamente in FOGNA ACIDA e BIANCA.
E' stato reso più affidabile l'impianto di demercurizzazione acque. E' stata preparata una relazione riguardante le tecnologie applicate, in attuazione, all'autorizzazione o allo studio e tendenti a ridurre le emissioni di mercurio nell'impianto CS di Mantova.

3.5 - Conclusioni

Gli interventi effettuati hanno consentito di ridurre i consumi di mercurio ; il bilancio del 3° trimestre 1979 e il progressivo al 30/9/79 sono indicati nella tabella seguente e sono espressi in gr. di mercurio per ton. di cloro prodotto.

	3° Trimestre	Progressivo 30/9/79
PRELIEVO DA MAGAZZINO	118,86	118,82
VARIAZIONE GIACENZA IMPIANTO	57,42	57,40
CONTENUTO NEI FANGHI	19,95	19,70
PRODOTTI	2,42	2,41
EFFLUENTI LIQUIDI	0,69	0,88
EFFLUENTI GASSOSI	23,47	23,78
PERDITE SCONOSCIUTE	14,91	14,64
CONSUMO IN ELETTROLISI	41,49	41,71

Nella tabella seguente sono indicati i bilanci del mercurio dal 1977 al 30/9/1979 :

BILANCIO MERCURIO CS/MN g per t di cloro prodotto

	1977	1978	1° TRIMESTRE 1979	2° TRIMESTRE 1979	3° TRIMESTRE 1979	PROGRESSIVO 1979
PRODUZIONE t di cloro	115'297	124'083	31480	29504	30478	91462
PRELIEVI DA MAGAZZINO	94.-	118.59	93.15	146.17	118.86	118.82
VARIAZ. GIAC. IMPIANTO	-	44.90	31.80	84.73	57.42	57.40
CONTENUTO NEI FANGHI	21.23	20.-	19.95	19.15	19.95	19.70
CONSUMO IN ELETTROLISI	72.77	53.69	41.40	42.29	41.49	41.71
SODA CAUSTICA	0,66	0,38	0,10	0,10	0.10	0.10
IDROGENO	2.21	2.10	2,12	2,12	2,13	2,12
CLORO	0,13	0,13	0,13	0,13	0.13	0,13
IPOCLORITO	0,22	0,04	0,04	0,04	0.04	0,04
ACIDO SOLFORICO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
TOTALE NEI PRODOTTI	3.24	2.67	2.41	2.41	2.42	2.41
FOGNA ACIDA	2,05	1.10	0,51	0,68	0,30	0,4[illegible]
FOGNA BIANCA	0,45	0,38	0,37	0,41	0,39	0,3[illegible]
TOTALE EFFLUEN. LIQUIDI	2.50	1.68	0.88	1.09	0.69	0.8[illegible]
SFIATI PROCESSO (H_2)	n.d	0,35	0,29	0,27	0,26	0,2
ARIA TESTATE CELLE	21.26	19.77	19.21	20,72	20,28	20,0
ARIA VENT. SALA	2.67	3.16	2.98	4.43	2.93	3.4[illegible]
TOTALE EFFLUEN. GASSOSI	23.93	23.28	22.48	25.42	23.47	23.7
TOTALE EMISSI. MISURATE	29.67	27.43	25.77	28.92	26.58	27.0
PERDITE SCONOSCIUTE	43.10	26.26	15.63	14.37	14.91	14.6

Nella tabella seguente sono indicati i bilanci di mercurio previsti per il 1979 - 1980 - 1981 tenendo conto delle azioni in atto o da realizzare e confrontati con i consuntivi del 1977 e 1978 :

	1977	1978	1979	1980	1981
PRELIEVO DA MAGAZZINO	94	118,59	115,49	89,03	81,46
VARIAZIONE GIACENZA IMPIANTO	-	44,90	49,46	49,46	49,46
CONTENUTO NEI FANGHI	21,23	20,00	21,00	19,00	17,00
PRODOTTI	3,24	2,67	2,37	2,37	2,39
EFFLUENTI LIQUIDI	2,50	1,48	0,69	0,35	0,11
EFFLUENTI GASSOSI	23,93	23,28	21,97	2,85	2,50
PERDITE SCONOSCIUTE	43,10	26,26	20,00	15,00	10,00
CONSUMO IN ELETTROLISI	72,77	53,69	45,03	20,57	15,00

N.B. Le previsione per il 1979-80-81 sono riferite alla capacità STD dell'impianto calcolato secondo le indicazioni del BIT.

Per Mantova la produzione giornaliera è di 360 ton. di cloro pari a 131.420 ton/anno.