- Recupero di calore dai fumi di combustione dei forni di cracking.
- Recupero di calore dai gas di processo in uscita dai forni di cracking.
- Generazione di vapore nei reattori di ossiclorurazione.
- Nel caso di processi di"clorurazione ad alta temperatura", il basso tenore di esotermicità viene impiegato per vaporizzare / distillare il DCE, e/o per bollire in alcune colonne di distillazione.
- Recupero di calore dai fumi di combustione dell'ossidatore termico del vent gas, così come nell'inceneritore rifiuti installato nello stesso sito.

E.3 ASPETTI AMBIENTALI: EMISSIONI (IN ATMOSFERA, NEGLI SCARICHI IDRICI TERMICHE, SONORE, DA VIBRAZIONE)

Nei paragrafi che seguono viene fornita una descrizione degli impatti ambientali implicati nei processi di produzione di cloro-alcali e dei prodotti chimici organici in quantità rilevante, con particolare riferimento, rispettivamente, alle emissioni sonore, in aria e in acqua.

E.3.1 RUMORE NELL'INDUSTRIA CHIMICA

Per i sistemi di trattamento delle acque e dei gas di scarico il documento ufficiale BRef di tipo trasversale (febbraio 2003) indica i processi ove il rumore può assumere una certa rilevanza (trattamento delle acque, dei solidi in sospensione, dei composti inorganici e dei gas esausti) evidenziando per ciascuno le sorgenti sonore predominanti (pompe, getti d'aria, compressori, ecc.).

E.3.2 EMISSIONI

E.3.2.1 SETTORE CHIMICO GENERICO

Gli scarichi in aria e acqua rappresentano i più importanti impatti ambientali causati dalle installazioni chimiche. Le principali sorgenti di acque di scarico nell'industria chimica sono:

- sintesi di composti chimici;
- sistemi per il trattamento dei gas di scarico;
- potabilizzazione delle acque di pubblico consumo;
- lavaggi dei sistemi di alimentazione di acqua nelle caldaie;
- cicli di raffreddamento;
- lavaggio dei filtri e dei scambiatori ionici;
- acque di pioggia provenienti da aree contaminate, etc.

I loro impatti principali sono caratterizzati da:

- carico idrico;
- contenuto di sostanze inquinanti (espresso come carico e concentrazione);
- effetto o potenziale pericoloso sul corpo idrico ricevente;
- effetto sugli organismi nel corpo idrico ricevente, espresso come dati di tossicità.

Le emissioni dei gas di scarico appaiono come:

- emissioni convogliate (le sole a poter essere trattate);
- emissioni diffuse;
- emissioni fuggitive;

I principali inquinanti atmosferici generati sono:

- COV
- Composti dello zolfo (SO_2, SO_3, H_2S, CS_2, COS)
- Composti degli alogeni (CL_2, Br_2, HF, HCL, HBr)
- Composti generati da combustione incompleta (CO, C_xH_y)

Polveri

Le differenti sorgenti di emissioni (acquose e/o gassose), la varietà e il carico dei contaminanti determinano l'applicazione di un sistema, più o meno complesso, di tecniche di prevenzione e controllo. Tale sistema di tecniche impiegate è costituito da:

- misure integrate con il processo, come il riutilizzo di acqua,il risparmio d'acqua e la prevenzione dell'inquinamento, che hanno lo scopo di ridurre la produzione di residui direttamente alla fonte, ossia prima che diventino uno scarico;

- trattamenti a valle (apparecchiature specifiche e/o centrali).

Se le emissioni fuggitive e diffuse possono essere catturate entrano nell'area delle tecniche di trattamento per le emissioni convogliate. Anche se la prevenzione degli scarichi e, quindi, l'applicazione delle misure integrate con il processo, sta aumentando significativamente, le tecniche a valle restano essenziali nel controllo delle emissioni nell'ambiente, principalmente quando, per gli impianti esistenti, le misure integrate col processo non sono realizzabili. Le tecniche a valle sono quelle che trattano gli scarichi provenienti da una unità di processo o di stoccaggio. Nonostante i sistemi di trattamento degli scarichi riducano generalmente le emissioni in acqua ed in atmosfera, anche le operazioni di questi sistemi hanno un proprio effetto sull'ambiente.

E' comunque difficile indicare dove gli effetti positivi delle tecniche di trattamento superino quelli negativi, essendo questi influenzati fortemente dalle condizioni locali.

E.3.2.2 INDUSTRIA CLORO-SODA

I principali inquinanti comuni a tutti e tre i processi elettrolitici sono: emissioni gassose di cloro in aria, ossidanti liberi in acqua, residui acidi, agenti di raffreddamento e impurità rimosse dal sale o da soluzioni saline con elevato contenuto di cloruro di sodio.

L'inquinante che desta maggior preoccupazione è il mercurio, che è pero specifico della tecnologia con cella a mercurio. A causa delle caratteristiche del processo, il mercurio può essere emesso in aria, in acqua, nei rifiuti e nei prodotti. In particolare le emissioni totali di mercurio in aria, acqua e prodotti provenienti da impianti di cloro-alcali dell'Europa occidentale erano pari a 9.5 tonnellate nel 1998. Attualmente nell'UE circa 12000 tonnellate di mercurio sono contenute nelle celle a mercurio utilizzate per produrre cloro; quando gli impianti vengono modificati o dismessi, questo mercurio può essere potenzialmente rilasciato nell'ambiente.

Il problema principale delle *celle a diaframma* è, invece, l'asbesto. Desta preoccupazione sia l'esposizione potenziale degli impiegati all'asbesto che i rilasci dell'asbesto nell'ambiente.

Le *celle a membrana* presentano invece vantaggi ecologici, non essendoci né uso di mercurio né di asbesto, ed essendo il processo energeticamente più efficiente. Malgrado questi vantaggi, nell'Europa occidentale il passaggio alle celle a membrana è stato lento a causa dell'esistente situazione di sovracapacità.

- *Celle a mercurio*

Emissioni in atmosfera

Le emissioni in atmosfera provenienti dal processo con cella a mercurio sono costituite principalmente da mercurio ed, in quantità minore, da cloro.
I rilasci di mercurio sono caratteristici della tecnologia ad amalgama. Le emissioni in aria di vapori di mercurio provengono da:

Ventilazione della sala celle: è la principale sorgente di emissioni di mercurio in aria. Nel 1997, nell'Europa occidentale, le emissioni di mercurio provenienti dalla sala celle erano comprese tra 0.17-1.93 g/t cloro prodotto.

Scarichi di processo: sono tutte le correnti gassose attraverso le quali può essere emesso il mercurio in atmosfera, fatta eccezione dell'aria di ventilazione della sala celle e dell'idrogeno prodotto.

Purificazione della soluzione salina (salamoia)

Soda caustica dopo il decompositore: il mercurio contenuto nella soda proveniente dal decompositore (2.5-25 mg/l) può essere emesso. Perciò, in genere, la soda viene filtrata con carboni attivi prima del manipolazione. Dopo la filtrazione, il mercurio rimanente è tra 0.009 e 0.05 g per tonnellata di cloro prodotto.
Idrogeno prodotto nel decompositore

Purificazione del mercurio

Manutenzione della cella

Vi sono poi anche emissioni fuggitive di mercurio provenienti da:

Stoccaggio di mercurio: in questo caso, le emissioni dipendono dal tipo di stoccaggio, dalla temperatura di stoccaggio e dalla quantità di materiale, da stoccare, contaminato da mercurio. Le emissioni segnalate dal Basf a Anversa (Belgio) cadono tra 0,004-0,005 mg/Nm^3 (periodo della misura gennaio 1997 - aprile del 1998; stoccaggio di bottiglie di 35 chilogrammi di mercurio e consumo di mercurio di 2,636 g/t di cloro prodotto).

Distillazione di recupero : nel recupero di mercurio, il rifiuto viene distillato allo scopo, appunto, di ridurre il suo contenuto di mercurio. Il gas di scarico di tale distillazione, contenendo una piccola quantità di mercurio, viene talvolta filtrato prima di essere scaricato. Le emissioni provenienti da tale recupero di mercurio dovrebbero essere controllate per essere sicuri della loro irrilevanza.

Emissioni in acqua

Il principale inquinante è costituito da mercurio che deriva da:

- processo: purificazione della salamoia, condensato dall'essiccamento dell'idrogeno, condensato dalle unità di concentrazione della soda caustica, percolazione della salamoia, eluato dallo scambio ionico nel trattamento dell'acqua di processo;
- acqua di lavaggio delle celle e dalle unità di alimentazione e prelievo dell'effluente;
- acqua di risciacquo della zona di elettrolisi ossia impiegata per il lavaggio dei pavimenti, serbatoi, tubi e altri apparati;
- acqua di lavaggio dalle aree di manutenzione.

Inoltre la soluzione di soda al 50% può contenere del mercurio, un dato disponibile a questo proposito è quello di un impianto svedese che riporta 8 µgHg/l NaOH e 33 µgHg/l KOH (1998).

Infine, è importante considerare le emissioni di mercurio causate dall'azione delle precipitazioni: si può avere, infatti, percolazione di mercurio da suoli contaminati e successiva diffusione nel terreno. Le acque di pioggia sono generalmente raccolte e insieme alle altre acque di scarico dell'unità produttiva sono convogliate all'impianto di trattamento. In alcuni impianti l'acqua di pioggia viene convogliata nella rete fognaria.

- *Celle a diaframma*

Emissioni in aria

Nel processo a diaframma, le emissioni in atmosfera sono costituita da asbesto e da emissioni fuggitive di cloro dalle celle e nei gas di fine processo.

Emissioni di asbesto

Le fonti potenziali principali di emissioni di asbesto in atmosfera sono il manipolazione della sacca, l'apertura e l'eliminazione dell'asbesto esausto. Le sorgenti di asbesto possono essere identificate nell'area di manutenzione della stanza della cella:

- compressore dei gas di scarico;
- forno di essiccamento del gas di scarico;
- stanza in cui si pesa l'asbesto nel gas di scarico.

Si stima che la concentrazione di fibre di asbesto nell'area di manutenzione della stanza della cella sia inferiore a 100000 fibre/m^3.

Le emissioni di asbesto dalla fornace di cottura si calcola siano 5 g per anno, corrispondente ad un'emissione di 0.036 mg di asbesto per tonnellata di cloro prodotto in un impianto con una capacità di 140000 tonnellate di cloro annue.

Le fibre di asbesto secche possono causare seri problemi di salute, se non usate e maneggiate correttamente durante il processo. Le fibre di asbesto sono cristalli sottili e taglienti. A causa delle sue proprietà fisiche, l'asbesto è considerato cancerogeno. Le

fibre sono insolubili nei fluidi fisiologici e facilmente attraversano le membrane della cellula. Possono entrare nel il corpo umano o per inalazione o per ingestione.

Emissioni in acqua e consumi di acqua

Nel passato l'impiego di anodi di piombo e grafite e diaframmi di asbesto causava seri problemi ambientali derivanti dalle emissioni di piombo, asbesto e idrocarburi clorurati nella soda caustica e nelle acque di scarico. Attualmente le modifiche costruttive hanno di molto migliorato la situazione.

Relativamente all'asbesto la Direttiva EC 87/217 ha come obiettivo specifico la prevenzione e la riduzione dell'inquinamento da asbesto e fornisce limiti precisi per le emissioni in aria mentre per le acque l'indicazione è più generica in quanto prescrive che l'emissione di asbesto devono essere ridotte alla fonte e prevenute con tecniche "ragionevolmente praticabili".

Le acque di scarico nelle celle a diaframma sono originate principalmente dal condensatore durante l'evaporazione della soda caustica, l'essiccamento del cloro e la depurazione della salamoia del sale recuperato dagli evaporatori.

Alla fine del ciclo di durata del diaframma, l'asbesto viene rimosso dal catodo con un sistema di pulizia "water jet" ad alta pressione. L'asbesto nell'acqua di lavaggio viene rimosso per filtropressatura. Le emissioni riportate sono uguali a minor di 30 mg/l.

- *Celle a membrana*

Emissioni in aria

Le emissioni provenienti da impianti cloro-alcali che applicano la tecnologia a membrana sono, oltre il cloro, collegate alla purificazione della soluzione salina, necessaria per eliminare impurezze indesiderate nella cella a membrana e i residui solidi generati dalle membrane utilizzate.

Emissioni in acqua

Le emissioni in acqua derivano dall'evaporazione della soluzione caustica, dall'essiccamento del cloro e dal lavaggio della resina a scambio ionico utilizzata per purificare la salamoia.

- *Processi ausiliari*

a. Emissioni dal circuito della salamoia

Emissioni in aria

Le tre tecnologie di produzione di cloro alcali possono generare emissioni fuggitive di biossido di carbonio (CO_2). Quest'ultimo si forma durante l'acidificazione delle salamoia, in seguito alla decomposizione degli ioni carbonato e bicarbonato in acqua e CO_2. Questi ioni provengono dalle sostanze ausiliare utilizzate nella fase di

purificazione, e si è osservato che la loro concentrazione è più bassa quando la salamoia viene riciclata e risaturata con sali solidi (nelle celle a membrana e a mercurio).

Le emissioni di CO_2 dovute all'acidificazione della salamoia sono circa 1.2 Kg/t Cl_2 prodotto.

Quando viene impiegata la tecnologia ad amalgama, si possono avere anche emissioni di mercurio provenienti dal risaturatore e dal dissolvitore del sale.

Emissioni in acqua e consumi di acqua

In tabella 1 sono riportate le emissioni in acqua nei processi con riciclo eccetto il mercurio esaminato separatamente per le celle a mercurio.

Sostanza	***Emissioni (kg/t Cl)***
Solfato*	0.3-0.7 (sali da vuoto) strettamente dipendenti dalla purezza 15 (sali da roccia) del sale alimentato
Cloruro	4-25
Ossidanti liberi	0.001-1.5 generalmente trattati prima dello scarico
Clorati	0.14-4
Metalli	dipendenti dalla purezza del sale alimentato
Idrocarburi clorurati (misurati come EOX)	0.03-1.16 g/t Cl_2

Tab.1. Emissioni in acqua dal circuito della salamoia.

b. Emissioni da stoccaggio e lavorazione del cloro

Emissioni in aria

Le emissioni in aria sono costituite da CO_2 e Cl_2 generato dal processo, dall'unità di distruzione del cloro e dal manipolazione e stoccaggio del cloro.

In alcune installazioni europee, nel processo di purificazione e liquefazione del cloro gassoso impuro si utilizza inoltre il tetracloruro di carbonio (CCl_4) per la rimozione del tricloruro di azoto (NCl_3) dal cloro liquido e per l'assorbimento dei gas d'uscita, che viene poi recuperato o incenerito. I valori delle emissioni di CCl_4 riportate da alcune compagnie sono inferiori a 0.5 g CCl_4/t Cl_2. Tuttavia, sono disponibili altre alternative che non richiedono l'uso di CCl_4 e che si possono applicare agli impianti esistenti.

Emissioni in acqua e consumi di acqua

Da segnalare sono i solfati originati quando i vapori di acido solforico provenienti dalle torri di essiccamento sono trattenuti su filtri a candela e possono essere rilasciati come solfati durante il lavaggio dei filtri stessi.

c. Stoccaggio e lavorazione di NaOH e KOH

Emissioni in acqua e consumi di acqua

La concentrazione di NaOH al 50% a partire dal 10-12% dà luogo a notevole produzione di acqua nel caso del processo a diaframma sono evaporate a circa 5t acqua t NaOH50%. Le acque di scarico prodotte contengono solfato di sodio, rame originato da processi di acciaio, inossidabile: I metalli vengono rimossi per filtrazione e/o riduzione elettrochimica.

Nelle celle a membrana l'acqua di scarico contiene soda caustica in teoria priva di sali e/o solfato di sodio. Viene solitamente riciclata.

Nel processo a mercurio la soda prodotta contiene concentrazioni di mercurio nell'intervallo 2.5-25 mg/l che viene rimossa per adsorbimento su carbone attivo. Il carbone residuo contiene 150-500 g di mercurio/kg carbone.

E 3.2.3 PRODOTTI CHIMICI ORGANICI IN QUANTITÀ RILEVANTE

- *Inquinanti in aria*

Fonti di emissione

Seguendo lo schema di un generico processo produttivo di prodotti organici si possono identificare facilmente le potenziali sorgenti di emissioni in aria. Alcune di queste sono riportate di seguito.

Approvvigionamento e preparazione di materie prime

- Aerazione sulle colonne di distillazione e sulle colonne di strippaggio per la rimozione di impurità nelle materie prime;
- aerazione su contenitori di pre-miscelazione (COV, particolato).

Sintesi

- Aerazioni discontinue per le apparecchiature di reazione (come epurazioni, ventilazioni di inerti dai condensatori, contenitori di riduzione, scrubber del processo);
- aerazioni associate con la preparazione del catalizzatore e la rigenerazione del catalizzatore (contenente COV, CO_x, NO_x, SO_x);
- dispositivi di sicurezza per garantire interventi sicuri (come valvole di controllo della pressione, dischi che scoppiano).

Separazione e purificazione del prodotto

- Aerazioni delle apparecchiature per la separazione (come colonne di distillazione, colonne di strippaggio, cristallizzatori, condensatori);
- particolato dall'essiccamento e dalla manipolazione di solidi;
- CO_x e COV dal recupero di letti di purificazione;
- recupero di solventi.

Stoccaggio e manipolazione del prodotto

Informazioni più dettagliate sulle sorgenti di emissione si possono trovare nel BRef "*Emission on storage*", relativo allo stoccaggio, ma generalmente le emissioni si originano da:

- perdite da serbatoi a causa di rimozioni nel corso di riempimento e aerazione durante le variazioni della temperatura ambiente (principalmente COV, con velocità di perdite in funzione della tensione di vapore);
- carico/scarico di container e recipienti (autocisterne su strada, ferrovia e nave);
- gas di copertura usati in cisterne di stoccaggio;
- perdite di particolato da convogli;
- perdite dovute ad evaporazioni da sversamenti.
- abbattimento delle emissioni
- Gli impianti di combustione dei gas di scarico (come bruciatori, inceneritori) possono produrre inquinati secondari che normalmente non sono presenti nel flusso di scarico di partenza (ad es. diossine, particolato), così come gas di combustione.
- Lo stripping di gas di scarico (con aria o vapore) trasferirà i composti organici disciolti nella fase gassosa.
- COV da sistemi di raccolta delle acque di scarico (come drenaggi, serbatoi d'equilibratura).
- COV da sistemi di trattamento delle acque discarico (come vaporizzazione dei COV in unità biologiche di trattamento);
- COV e particolato da stoccaggio e trattamento di rifiuti solidi.

Energia/Vantaggi

Gli impianti di combustione sono ampiamente utilizzati per incrementare la produzione di vapore, calore ed energia elettrica (con riscaldatori di processo, forni). Questi produrranno i soliti gas emessi durante una combustione (come CO_x, NO_x, SO_2, particolato) e altri tipi di inquinanti (come gas acidi, diossine) se si bruciano rifiuti.

Infrastrutture

- Emissioni diffuse (in particolare COV da apparecchiature (come compressori, pompe) e guarnizioni (flange, valvole);
- acque di raffreddamento contaminate dai flussi del processo (perdite dalle apparecchiature) che passano attraverso le torri di raffreddamento;
- l'aerazione delle aree di lavoro è una importante problematica connessa a salute e sicurezza. Anche se, in un ambiente ventilato, le concentrazioni di inquinanti sono molto basse, possono esserci rilasci di massa considerevoli nell'ambiente a causa di grandi volumi di aria coinvolti.
- analizzatori e porte di campionamento;
- attrezzature di evacuazione e pulizia in preparazione dell'accesso (ad es. manutenzione).

Sistemi di manutenzione

- L'inadeguatezza dei sistemi di manutenzione o l'incapacità degli operatori ad adempiere tali procedure possono portare a variazioni del processo o ad incidenti con possibili conseguenti emissioni.

Tipi di inquinanti

La principale categoria di inquinanti emessi in aria, derivanti dai processi di produzione dei prodotti organici volatili in quantità rilevanti, sono i Composti Organici Volatili, di seguito denominati semplicemente COV, ma possono risultare rilevanti anche emissioni di particolato, gas acidi e gas di combustione.

Composti Organici Volatili

Le emissioni di COV hanno interesse ambientale rilevante, poiché alcuni di essi partecipano per via fotochimica alla formazione dello strato di ozono, alla distruzione della fascia di ozono, contribuiscono all'effetto serra, sono tossici, cancerogeni, ed arrecano disturbo locale per via degli odori. La prevenzione delle emissioni di COV è perciò una delle questioni più importanti che si affronta nei processi produttivi in esame.

Nella denominazione di COV sono compresi diversi gruppi di sostanze, ed include tutti i composti organici rilasciati in aria nella fase gassosa, sia idrocarburici sia idrocarburici sostituiti. Le loro proprietà, e quindi l'esigenza di controllarli, variano in modo notevole, e per tale motivo sono stati ricercati sistemi opportuni per le differenti categorie COV a seconda della loro tossicità.

La classificazione TA-Luft tedesca viene usata da numerosi Stati Membri come spunto per legislazione autorizzativa e nazionale o come orientamento normativo. E', inoltre, la base per un sistema sviluppato in Inghilterra che identifica tre classi di COV e richiede un adeguato livello di prevenzione e controllo per ciascuna classe.

Le tre classi sono:

1. Molto pericolosi per la salute, come benzene, vinilcloruro e 1,2 dicloroetano.
2. Composti di Classe A - che possono causare danno rilevante all'ambiente (come acetaldeide, anilina, cloruro di benzile).
3. Composti di classe B – che hanno basso impatto ambientale.

I COV, inoltre, si possono definire come sostanze che hanno una tensione di vapore maggiore di 0.3 kPa a 20 °C (vicina alla definizione degli Stati Uniti per i limiti di applicazione della sistematica Leak Detection and Repair).

Questo limite è stato fissato dall'USEPA in conformità a due elementi:

- le emissioni di composti più pesanti dovute a perdite sono normalmente molto basse e si possono rivelare in modo visivo;
- il metodo olfattivo non è adeguato per i composti più pesanti.

Alcuni COV possono essere altamente "odorosi", per esempio aldeidi, mercaptani, ammine e altri composti contenenti zolfo. Ciò richiede una severità ulteriore nelle misure di prevenzione (come alta integrità delle apparecchiature per ridurre le emissioni fuggitive) e l'abbattimento di perdite.

I COV tipicamente derivano da: processi di aerazione, stoccaggio e trasferimento di liquidi e gas; emissioni fuggitive e aerazione intermittente. Le fughe sono maggiori dove l'alimentazione o il flusso del processo è un gas; in questi casi le perdite di COV può superare il 2% della produzione totale. Le sorgenti puntiformi di COV sono state ben controllate negli ultimi anni e le emissioni fuggitive (da pompe, valvole, serbatoi ecc.) sono diventate la maggior sorgente di COV per numerosi impianti.

Alcune unità di processo (come idroformilazione, clorinazione, deidrogenazione, condensazione, ossiclorinazione, idroclorinazione) hanno reattori con notevoli fattori di emissione dei COV, ma gli alti valori calorifici, di solito, li rendono adatti per l'abbattimento in dispositivi di combustione. Altre unità di processo (come amminazione, ammoniolisi, scissioni, esterificazioni, fluorinazione, idratazione, neutralizzazione, oligomerizzazione, fosgenazione, pirolisi, solforizzazione) non hanno fori di ventilazione del reattore (e quindi emissioni di COV), ma emissioni di COV significative possono derivare da successive unità di distillazione.

Particolato

In genere, le sorgenti di particolato non sono di solito il problema principale nella produzione di prodotti organici in quantità rilevanti, ma derivano da attività, quali:

- trattamento delle materie prime solide;
- essiccazione dei prodotti solidi;
- rigenerazione del catalizzatore;
- manipolazione di rifiuti.

Gas di combustione

I gas di combustione si originano da sorgenti primarie quali processi da forni, caldaie a vapore, turbine e macchinari, ma anche dall'abbattimento di inquinanti (come inceneritori e fiamme). Mentre processi da fornace sono, di solito, destinati ad un solo sistema produttivo, le unità di generazione di vapore ed energia elettrica spesso alimentano interi complessi chimici e le emissioni ad esse relative non si possono assegnare facilmente ad ogni singola catena produttiva presente nel loro interno.

Le unità di combustione genereranno emissioni in aria che sono strettamente connesse alle condizioni di combustione (CO_2, H_2O, NO_x, C_xH_y, CO, fuliggine) e alla composizione del combustibile (come SO_2, NO_x da combustibile, metalli, fuliggine).

I combustibili gassosi più comuni nel settore dei prodotti chimici sono gas naturale e le frazioni gassose bassobollenti dai processi (come idrogeno, idrocarburi C_1-C_4). In genere, i combustibili gassosi bruciano in modo pulito e portano ad emissioni più basse. Essi sono normalmente caratterizzati da bassi tenori di zolfo ed hanno bassi contenuti di azoto prefissato, così ne conseguono basse emissioni di SO_x e NO_x dal gas che brucia. Le emissioni possono aumentare preriscaldando l'aria (maggiori emissioni di NO_x da riscaldamento) e con la presenza di zolfo e composti dell'azoto nel combustibile (possono causare emissioni di SO_x ed NO_x derivati dal combustibile). Le alte temperature nel cosiddetto "processo d'altoforno ad alta temperatura" può inoltre incrementare le emissioni di NO_x legate al riscaldamento.

Nell'industria dei prodotti chimici organici si possono usare, occasionalmente, combustibili liquidi. I più comuni combustibili liquidi sono le frazioni altobollenti residue dal processo e olio diesel o olio combustibile. Le emissioni dipendono principalmente dal tenore delle impurità nel combustibile. In particolare, i combustibili liquidi più pesanti possono causare emissioni di polveri e metalli pesanti (a causa del contenuto di ceneri), emissioni di NO_x e SO_2 (dovute al tenore di zolfo ed azoto) ed hanno un potenziale maggiore per la formazione di polveri.

Gas acidi

Si formano principalmente acido cloridrico e acido fluoridrico come coprodotti durante le reazioni di alogenazione. Potenzialmente si hanno anche rilasci di agenti alogenati (come cloruro, bromuro).

Diossine

Si possono originare inquinanti come dibenzodiossine policlorurate (diossine), dibenzofurani policlorurati (furani) e bifenilipoliclorurati (PCB), da determinati processi produttivi che usano il cloro. Si possono emettere diossine da inceneritori che trattano un carico clorurato o non clorurato in seguito ad inadeguate condizioni operative.

E.3.2.3.1 Olefine leggere

- **Emissioni in aria**

In tabella 2 si riassumono i principali inquinanti con le relative sorgenti, insieme al range dei livelli di emissione riscontrati nella maggior parte degli impianti di cracking in Europa.

Source	Pollutant				
	NOx	SO_2	CO	VOC	Particulates
Gas-fired furnaces/heaters	X	X	X	X	
Gas-fired turbines	X	X	X	X	
Liquid fuel boiler	X	X	X	X	X
Point sources [3]	X	X	X	X	X
Maintenance activities				X	
Non-channelled emissions				X	
Decoking operations	X		X	X	X
Sour gas disposal		X			
Regeneration furnaces	X	X	X	X	
Emission factor (kg/t ethylene)	1.0 - 2.8	0.01- 3.3 [1]	0.2 - 1.0	0.03 - 6.0	0.05 - 1.5 [2]

1. Includes gas oil and vacuum gas oil units containing up to 1 % feed sulphur.
2. Includes units combusting steam cracker tar on ancillary boilers.
3. Atmospheric vents, sample points, flares, intermediate storage [Federchimica, 2000 #123]

Tabella 2. Principali emissioni dai processi per l'ottenimento delle olefine leggere.

Le emissioni di COV da sorgenti puntiformi non sono rilevanti in impianti che lavorano correttamente, in condizioni operative normali. Emissioni di COV di tipo fuggitivo possono derivare da perdite e causare odori.

Emissioni in acqua e consumi di acqua

In questo processo si hanno tre principali correnti specifiche derivanti dal processo di cracking con vapore: l'acqua di processo, le soluzioni caustiche esaurite e l'acqua di del processo di rimozione del coke a cui si aggiungono altre correnti di minore rilevanza quali acqua dai circuiti di raffreddamento e riscaldamento ed acqua di lavaggio. In tabella 3 sono riportati i principali inquinanti e le relative sorgenti.

Inquinante	*Sorgente*
Composti aromatici monociclici (naftalene, fenoli ecc.), altri idrocarburi, solfati	Condensato da vapore di diluizione, acqua di "quenching", di lavaggio e di eliminazione del coke
Soluzioni caustiche esaurite, solfato e tiosolfato di sodio	Unità di rimozione di gas acidi
Coke, peci, oli	Sversamenti e campionamenti
Polimeri	Disidratazione del fango
"Olio verde" (prodotto di polimerizzazione di C_2 contenente ridotte concentrazioni di aromatici policiclici quali antracene, crisene, carbazolo).	Idrogenazione dell'acetilene
Formulazioni di Zn/Cr e Zn/P, ipoclorito, acido solforico, solfati	Acqua di raffreddamento
Coke in sospensione acquosa	Sistemi ad umido di rimozione del coke
Fosfati, ammine	Fughe di vapore dai ribollitori

Tabella 3. Inquinanti e relative sorgenti.

Nel processo di cracking con vapore, gli idrocarburi sono sottoposti a cracking in presenza di vapore di diluizione per migliorare la selettività della reazione. Il vapore è quindi condensato e deve essere rimosso dai prodotti prima delle successive fasi di lavorazione.

L'acqua di processo, da sottoporre a successivo trattamento, deriva da perdite del vapore di diluizione condensato e può contenere fenoli e altri idrocarburi in fase disciolta o sospesa. In molti stabilimenti europei viene adottato un particolare sistema di DSG (*Dilution Steam Generation*) che consente sino al 90% del recupero di acqua che viene riciclata nel processo. I fattori di emissione sono pari a 0.03-2 m^3/t etilene in presenza di DSG e a 0.03-7 m^3/t etilene per l'intero settore.

Gas acidi contenenti CO_2, mercaptani, e H_2S sono neutralizzati nelle correnti di processo mediante impiego di soluzioni caustiche. I volumi delle soluzioni esaurite di pendono dal contenuto di zolfo nella corrente alimentata oltre che dalla severità del cracking e dalle modalità operative della torre di assorbimento. Il COD di tali soluzioni prima del trattamento è nell'intervallo 20-50 g/l, i componenti principali sono:

- idrossido di sodio
- solfuro di sodio
- carbonato di sodio
- idrocarburi in fase disciolta, in alcuni casi si ha sino a qualche centinaio di ppm di benzene
- idrocarburi in fase liquida (anche fenoli e cresoli se la corrente di alimento contiene nafta o altre frazioni pesanti)
- carbonili, mercaptani, cianidi e dieni in quantità inferiori

Il contenuto di solfuri di queste correnti è pari a 10 g solfuro/te di etilene. Il contenuto totale di sali varia da 0.12 a 1.10 kg/ te di etilene se viene impiegata l'ossidazione con aria e da 1.3 a 6.0 kg/ te di etilene se viene impiegata acidificazione.

Le caratteristiche dell'effluente risultante dalle varie correnti acquose del processo dipendono fortemente da:

- presenza di un sistema DSG
- riciclo o meno dell'acqua di raffreddamento
- se la corrente caustica esaurita viene sottoposta ad incenerimento o a trattamento ossidativi con aria
- se l'acqua utilizzata per le operazioni di manutenzione viene convogliata nell'impianto di trattamento

In genere gli stabilimenti operanti con sistema DSG prevedono un notevole riciclo dell'acqua (sino al 90%) con conseguente forte riduzione dei consumi d'acqua.

I dati riportati per le emissioni in acqua dall'intero impianto presentano estrema variabilità sia in termini di volumi che di concentrazione: per i volumi si ha un intervallo di 0.02-8.5 m^3/t etilene mentre per la concentrazione di TOC sono riportati valori di 13-2700 e 2-800 g/t etilene rispettivamente a monte e a valle del trattamento.

E.3.2.3.2 Composti aromatici

- *Emissioni in aria*

La tabella successiva mostra le possibili emissioni in aria dagli impianti di produzione dei composti aromatici.

Source	Substance				
	NOx	SO_2	CO / CO_2	VOC	Particulates
Gas-fired heaters	X	X	X	X	
Point sources	X	X	X	X	X
Maintenance activities				X	
Non-channelled emission				X	
Regeneration furnaces	X	X	X	X	

Tabella 4. Sorgenti di emissione e sostanze derivanti da differenti impianti aromatici.

Reazioni di idrogenazione. Le ventilazioni continue dal processo di idrogenazione (idrostabilizzazione del pygas, reazione con cicloesano) possono contenere acido solfidrico (derivante dalla desolforazione del materiale di alimentazione), metano ed idrogeno. Il gas in uscita viene normalmente convogliato in una rete di gas combustibile per il recupero del potere calorifico. Quando necessario, per esempio in condizioni di emergenza, i gas in uscita possono essere bruciati dando emissioni di CO, NO_x, COV e particolato, in base alla composizione del gas, così come al tipo, dimensione e carico del bruciatore.

Reazione di dealchilazione. I gas di dealchilazione in uscita possono essere separati in un'unità di purificazione ad idrogeno per generare idrogeno (per il riciclo) e metano (per essere utilizzato come gas combustibile).

Emissioni dalla combustione. Le fornaci per riscaldare daranno luogo ai seguenti gas di combustione:

Biossido di zolfo. Il gas combustibile contiene composti dello zolfo che sono convertiti in biossido di zolfo dalla combustione del gas.
Ossidi di azoto. Tutti i processi di combustione provocano la formazione di ossidi di azoto, in particolar modo nei motori a gas nell'unità di compressione ad idrogeno.
Rilasci dai camini di combustione. Queste emissioni derivano dai processi di combustione meno controllati delle fornaci. La combustione incompleta in fiamma può comportare emissioni più alte di idrocarburi e fuliggine.

Le emissioni derivanti dalla combustione sono quantificate nella tabella mostrata di seguito per tre tipiche tipologie di processo.

	Process configuration		
	Benzene from pygas[1]	**Benzene from HDA of TX cuts[2]**	**Reformate plant[3]**
NOx	0 [4] - 0.056	<0.1	<0.06 - 0.123
SO_2	0 [4] - 0.5	usually negligible	0.146
Particulates	0.0025		0.008

1. Based on a reference unit with fractionation, hydrogenation and extraction steps (liquid-liquid extraction or extractive distillation) but excluding the treatment of the TX and heavier cuts (C_7 + cut).
2. Based on a reference unit with the hydrodealkylation of TX cuts, the further removal of light and heavy products and the pure benzene recovery.
3. Based on a reference plant fed by aromatic-rich cut reformate and producing pure benzene, pure toluene (or toluene disproportionation), pure p-xylene, and pure o-xylene (or o-xylene isomerisation) but excludes naphtha platforming.
4. May be zero as some units have no heating furnaces.

Tabella 5. Emissioni in aria derivanti dalla combustione relativa ai processi dei composti gli aromatici (kg/t di materia prima).

Composti Organici Volatili (COV). Di solito, non ci sono sorgenti di emissioni continue negli impianti degli aromatici, anche se alcuni impianti possono usare sistemi da vuoto che hanno emissioni continue in aria. La maggior parte delle emissioni COV sono di tipo fuggitivo (ad es. da valvole, flange, e fuoriuscite da guarnizioni delle pompe) e da operazioni di non-routine (manutenzione, ispezioni). Tuttavia, a causa di temperature e pressioni operative più basse, le emissioni fuggitive da alcuni processi dei composti aromatici sono considerevolmente meno di tutti gli altri processi relativi ai composti chimici organici prodotti in quantità rilevanti, dove vengono impiegate temperature e pressioni più alte. La quantificazione delle emissioni fuggitive dipende dal metodo di calcolo adottato, ma esperti del CEFIC hanno calcolato che emissioni di 50 t/anno di idrocarburi (compreso il benzene) possono essere considerati un ordine di grandezza plausibile per le emissioni non di routine derivanti da una tipico impianto di composti aromatici. I COV possono derivare da piccole perdite nelle unità di raffreddamento poiché etilene, propilene e/o propano si possono adottare come fluidi di raffreddamento nelle unità di cristallizzazione del p-xilene.

I COV, inoltre, possono derivare da perdite di aerazione da serbatoi di stoccaggio e trasferimento di serbatoi per le materie prime, prodotti intermedi e prodotti finali. I COV possono essere di natura aromatica (benzene, toluene), alifatici saturi (C_1-C_4) o alifatici di altro tipo (C_2-C_{10}).

Nella tabella che segue si forniscono a titolo di esempio i dati di due impianti in Olanda.

Plant	Emission source	Emission type	Pollutant	Emission factor (kg/tonne of BTX product)
Dutch Process A (BTX from aromatic mixture)	Flare release/ flue gases/ gas motors	Point	SO_2 NOx	0.53 0.86 (1)
	Tanks	Point	VOC	0.05 (2)
	Various	Fugitive	VOC Methane	0.15 (3) 0.09
Dutch Process B (benzene from pygas)	Desulphurising	Point source	SO_2	0
	Furnaces	Combustion	NOx CO VOC	0.013 0 0.0008
	Process	Point source	VOC	0
		Fugitive	Benzene Toluene Pentanes VOC saturated C_1-C_4 VOC aliphatic C_2-C_{10} Total Aromatics Total VOC	0.010 0.004 0.004 0.0005 0.0018 0.017 0.030

1. Circa 90 % of NOx is from gas motors and another (undefined) part from the flare. Neither of these sources are included in the CEFIC data and this may explain any differences.
2. Composition is 6 % benzene, 40 % toluene.
3. Composition is 10 % benzene, 7 % toluene

Tabella 6. Emissioni in aria.

- *Emissioni in acqua e consumi di acqua*

L'acqua può essere utilizzata per recuperare piccole quantità di solvente rimaste nelle correnti di raffinazione e vapore di stripping viene utilizzato nelle colonne di separazione di aromatici pesanti dal solvente. La produzione di acque di scarico è in genere di ridotta entità e discontinua e strettamente dipendente dalla configurazione dell'impianto. La principale sorgente è costituita dall'acqua di condensa (vapore da pompe da vuoto e da alcune torri di distillazione) e contiene piccole quantità di idrocarburi disciolti. Altre correnti contenenti solfuri e COD derivano da lavaggio di gas mentre nelle acque di lavaggio e in quelle derivanti da malfunzionamenti degli impianti sono presenti idrocarburi. L'acqua di scarico contenente idrocarburi dovrebbe essere convogliata separatamente, sottoposta a sedimentazione e a stripping con vapore prima di essere inviata al trattamento biologico.

Dati di produzione sono riportati in Tab. 7 per due impianti di produzione di BTX (Benzene, Toluene, Xilene) (A) e benzene (B).

Impianto A

SORGENTE	*DESTINAZIONE*	*INQUINANTE*	*FATTORE DI EMISSIONE (kg/t DI PRODOTTO)*	*PRODUZIONE DI ACQUA (m^3/t DI PRODOTTO)*
Acqua di scarico dalle varie unità	Impianto di trattamento centralizzato	Benzene, Toluene, COD, TKN	0.003 0.001 0.087 0.0009	0.5

Impianto B

SORGENTE	*DESTINAZIONE*	*INQUINANTE*	*FATTORE DI EMISSIONE (kg/t DI PRODOTTO)*	*CONCENTRAZIONE (kg/ m^3)*
Unità di lavaggio gas	Ossidazione della soluzione caustica poi WWTP	Solfuro COD	0.075 n.d.	0.8

Tabella. 7. Caratteristiche delle acque di scarico prodotte in due impianti olandesi.

E.3.2.3.3 Ossido di etilene ed etilen glicole

- *Emissioni in aria*

In molti casi, il flusso effluente gassoso viene combusto, ossidato (per via termica o catalitica), oppure inviato in una caldaia o in un impianto energetico, insieme con altri flussi, rendendo difficile stabilire il vero contributo di tale flusso alle emissioni complessive. Il BREF orizzontale sul trattamento delle acque e dei gas di scarico, e l'incenerimento possono fornire ulteriori informazioni verso le emissioni risultanti. Le emissioni derivanti dalla combustione dei flussi dagli sfoghi sono state perciò escluse dai dati che seguono.

Un rapporto piuttosto datato [EC VOC Task Force, 1990]fornisce valori medi per le emissioni di COV (prima del trattamento) derivanti dagli impianti di ossido di etilene di 20.5 kg/t di ossido di etilene. In impianti a base di aria i COV derivano principalmente dallo sfiato dell'assorbitore secondario e dallo sfiato della torre di frazionamento, mentre in impianti a base di ossigeno le principali sorgenti sono gli sfiati dell'assorbitore e il sistema di absorbimento di biossido di carbonio. Un confronto tra sorgenti di COV viene fornito nella tabella che segue.

	Air-based plants	Oxygen-based plants
Ethane (kg/t EO product)	6	3
Ethylene (kg/t EO product)	92	0.1 - 2.5
Ethylene oxide (kg/t EO product)	1	0.5

Tabella 8. Sorgenti di COV da impianti di ossido di etilene.

- *Emissioni in acqua e consumi di acqua*

In molti casi è difficile stabilire il contributo di questo processo alle emissioni in quanto si ha il mescolamento delle acque con quelle di altre unità produttive, i principali contributi sono brevemente descritti nel seguito.

Effluente dalle unità di recupero dell'ossido di etilene. Tale corrente è caratterizzata da elevati contenuti di glicol e sali e nei casi in cui è ad elevata concentrazione viene incenerita o venduta, se invece è in forma diluita deve essere trattata in impianti biologici o sottoposta ad un processo di concentrazione. Sono riportati valori di portate prodotte pari a 200-2300 kg/ t EO con concentrazioni di TOC pari a 0.1-4 kg/tEO.

Effluenti dal processo. Per l'effluente globale vengono riportate portate pari a 450-1100 kg/t di EO con un contenuto di TOC pari a 0.1-4 kgTOC/tEO (concentrazione 200- 4000 ppm). La corrente è mescolata alle altre provenienti da altre unità produttive e sottoposta a trattamento biologico, le efficienze ottenute sono dell'ordine del 90% e l'effluente finale ha un contenuto di TOC pari a 0.01-0.4 kgTOC/tEO.

Emissioni discontinue. Sono date da acque di lavaggio contenenti ridotte quantità di idrocarburi, vengono miscelate e sottoposte al successivo trattamento biologico.

E.3.2.3.4 Formaldeide

- *Emissioni in aria*

Nel *processo ad argento* la sorgente primaria di emissioni del processo della formaldeide è la purificazione dei gas dall'assorbitore secondario. Il frazionatore del prodotto (colonna di distillazione) è un'altra sorgente possibile di emissione di formaldeide, ma la maggior parte dei produttori alimentano i gas del frazionatore all'assorbitore prima della ventilazione. Inoltre emissioni di formaldeide si possono verificare durante la fase di avviamento dell'impianto, ma tali eventi sono minimizzati, poiché in genere gli impianti di formaldeide sono operativi in maniera continua secondo le condizioni progettuali per raggiungere rese più elevate. Questo riduce i costi di arresto/avviamento e minimizza le concentrazioni di acido formico nei serbatoi di stoccaggio della formaldeide. Si utilizzano numerose procedure di avviamento, ma i gas di reazione vengono inviati verso la colonna di assorbimento. Il tasso di alimentazione del reattore varia con il procedere dell'avviamento. Inizialmente il reattore produce principalmente CO e vapor d'acqua, ma all'aumentare della temperatura, la resa della formaldeide aumenta, accrescendo il volume di formaldeide nei gas di sfiato.

Il *processo dell'ossido* opera al di sotto dei limiti di esplosione del metanolo con un eccesso di aria, con conseguenti condizioni del reattore stabili durante la fase di avviamento, così da non richiedere ventilazione e non provocare emissioni intermittenti dovuti alla fase di avviamento. La composizione delle emissioni e la velocità di flusso

sono influenzate dalla percentuale di gas riciclati dell'assorbitore. Attraverso il riciclo, si possono ridurre parte del gas di sfogo povero di ossigeno e la concentrazione di ossigeno nella miscela di alimentazione del reattore, reso possibile dalle concentrazioni di metanolo che possono essere aumentate senza che si formino miscele esplosive. Questo riduce il volume dei gas di reazione e quindi diminuisce il tasso di emissione di formaldeide dall'assorbitore.

Per entrambi i processi sopra citati, i gas di scarico dalla colonna di assorbimento della formaldeide sono solo un flusso di gas di scarico di tipo continuo. La sua composizione prima e dopo il trattamento (per incenerimento termico o catalitico) viene fornita nella tabella che segue.

		Silver process	Oxide process
Before Treatment	Gas volume (Nm^3/t 100 % formaldehyde)	1500 - 1700	2300 - 2400
	Nitrogen & argon (% v/v)	65 - 75	91 - 93 %
	Hydrogen (% v/v)	18 - 23	-
	Oxygen (% v/v),	-	5 - 7
	Carbon dioxide (% v/v)	4	-
	Formaldehyde	0.04 - 1.6 kg/t formaldehyde	150 – 700 mg/Nm^3 (9 % of all VOCs)
	Methanol (kg/t formaldehyde)	6 - 8	500 – 2000 (18 % of all VOCs)
	Carbon monoxide	10 - 14 kg/t formaldehyde	10 – 20000 (1) mg/Nm^3
	Dimethyl ether (DME)		6 – 10000 (73 % of all VOCs)
	Other components	Water, methyl formate	Carbon dioxide
After Treatment (2)	Gas volume (Nm^3 dry basis/t 100 % formaldehyde)	2200	2300 - 2400
	CO (mg/Nm^3)	50 - 150	20 - 50
	CO (kg / tonne 100 % formaldehyde)	0.1 - 0.3	0.05 to 0.1
	NOx (as NO_2)	150 - 200 mg /Nm^3 0.3 - 0.45 kg per tonne 100 % formaldehyde	Virtually none (max. 50 mg/m^3)
	Formaldehyde		0.0004 kg/t product. 0.15 mg/m^3 (TA Luft limit value is <5 mg/Nm^3
	Dimethyl ether (DME)		<50 mg/Nm^3
	Methanol		<15 mg/Nm^3
	VOC as total carbon		0.6 mg/m^3 0.0016 kg/t product
	Dust		0.2 mg/m^3, 0.0005 kg/t

General: CEFIC data does not quote reference conditions for gas concentrations but assumed to be on a dry basis at normal temperature and pressure. Sampling intervals and oxygen concentration after oxidation are unknown.
(1) High CO content may be an indication of catalyst poisoning. Although the figure is extreme, the emission control system (e.g. incinerator) may have to handle it.
(2) Treatment is thermally in the case of the Silver process and catalytically in the case of the Oxide process.

Tabella 9. Flussi di scarico in aria prima e dopo il trattamento.

Ulteriori emissioni possono derivare dall'aerazione degli stoccaggi, e sottoforma di emissioni fuggitive.
In tabella 10 si mostrano i dati relativi alle emissioni.

	Emission factor from storage vents (g/t product)	
	Prior to treatment	After treatment
Storage – silver process	30	3 (with scrubber) 0.6 (with thermal oxidation)
Storage –oxide process	30	3 (with scrubber)
Handling – both processes	10	0.4 (vapour recovery)

Tabella 10. Emissioni di COV da stoccaggi e manipolazione di formaldeide.

La combustione di gas naturale con bassissimi tenori di altri idrocarburi produce una potenza elettrica pari a 2.352 kW con efficienza del 34%. I gas di scarico di tali motori a gas viene inviato a convertitori catalitici per ossidare il CO dei gas di scarico. Le caldaie a vapore usano il calore di scarto degli scarichi del motore a gas per produrre 1300 kg/h di vapore a 10 bar (di potenza pari a 855 kW). Ulteriore energia viene recuperata preriscaldando l'acqua di alimentazione della caldaia con le acque di raffreddamento dei motori a gas (12000 kg/h, ΔT = 60 °C, potenza di 835 kW). L'energia restante viene persa attraverso il raffreddamento della miscela, dell'acqua e dell'olio e attraverso radiazioni del motore. L'utilizzo complessivo di energia è 57-67% e l'impiego di calore è 23-33 %. A causa delle basse temperature di combustione, la formazione di NO_x è bassa. Il quantitativo di CO ed di idrogeno incombusto (H_2) nei gas di scarico viene ridotto a causa dell'adozione di un convertitore catalitico. I limiti di emissione e le emissioni effettive dei motori a gas si possono rinvenire nel secondo rigo della tabella 3. Il costo della centrale elettrica, dei sistemi di stoccaggio energetici e della caldaia aggiuntiva di calore residuo è di 3.63 milioni di euro.

Il resto del gas (ca. 1/3), che non è utilizzato per la produzione di energia elettrica nei motori a gas viene impiegata per la produzione di vapore in due caldaie a fiamma. I limiti di emissione ed i livelli di emissione attuali di questi due caldaie a vapore sono mostrati in tabella 11 (terzo e quarto rigo). Nella stessa tabella è possibile notare l'influenza dell'uso del gas naturale come combustibile addizionale nelle caldaie a vapore.

Source	CO		NOx		Total carbon		Dust	
	Limit	Actual	Limit	Actual	Limit	Actual	Limit	Actual
Gas engine (1)	150	55	100	12	-	10		
Steam boiler 3 (2)(3)	100	<2	200	21	20	<2	10	<2
Steam boiler 2 (2)(4)	100	79	200	4	20	<2	10	

All values as ½ hour mean values in mg/m³
Note 1: Oxygen content 5 Vol%, dry exhaust gas at normal state (0 °C and 1013 mbar)
Note 2: Oxygen content 3 Vol%, dry exhaust gas at normal state (0 °C, 1013 mbar)
Note 3: On feed of natural gas (126 - 128 m³/h) and lean-gas (4578 - 4825 m³/h). Boiler 3 built in 1998.
Note 4: On feed of natural gas (1 - 2 m³/h) and lean-gas (2800 - 3600 m³/h). Boiler 2 built in 1962.

Tabella 11. Emissioni in aria derivanti da motori a gas e caldaie a vapore in un impianto di formaldeide in Australia.

In tabella 12 vengono sintetizzati i fattori di emissione (derivanti dalla letteratura) per gli impianti di formaldeide, che dimostrano l'impatto di alcune tecniche.

	NMVOC (g/t product)	VOC (g/t product)
Oxide process		
Absorber – prior to treatment Absorber – thermal oxidation	470 0.9	
Fugitives - uncontrolled Fugitives – quarterly I/M of pumps and valves Fugitives – monthly I/M of pumps and valves Fugitives – monthly I/M of pumps and valves and use of mechanical seal pumps and rupture disks	470 g/h 220 g/h 130 g/h 63 g/h	
Start-up		0
Overall	3000 - 5000	8000
Silver process		
Absorber – prior to treatment Absorber – thermal incinerator Absorber – flare	380 7.6 76	
Product fractionator - uncontrolled Product fractionator - recycling to absorber Product fractionator - water scrubber	330 0 17	50
Fugitives – uncontrolled Fugitives – quarterly I/M of pumps and valves Fugitives – monthly I/M of pumps and valves Fugitives – monthly I/M of pumps and valves and use of mechanical seal pumps and rupture disks	700 g/h 300 g/h 220 g/h 63 g/h	
Start-up	100	100
Overall	3000 - 5000	6500
Note: The fugitive emissions will depend not only on the Inspection and Maintenance (I/M) routine, but also factors such as the plant status, the quality of the equipment used, the products handled, and the efficiency of the leak repair.		

Tabella 12. Fattore di emissione in aria per gli impianti di formaldeide.

- *Emissioni in acqua e consumi di acqua*

Nelle normali condizioni operative non si ha produzione significativa continua di acque di scarico. Emissioni discontinue si hanno da sversamenti, lavaggi e condensati contaminati, molte di queste correnti possono essere riciclate a diluire la formaldeide prodotta. Dati di un impianto tedesco riportano una portata pari a 0.07 m^3/t prodotto con una concentrazione di COD di 8720 mg/l (pari a 0.5 kg COD/t prodotto), ridotto a 100 mg/l (pari a 0.008 kg COD/t prodotto) con il trattamento biologico.

E.3.2.3.5 Acrilonitrile

- ***Emissioni in aria***

I flussi gassosi degli sfiati che nascono dall'impianto centrale sono mostrati in figura 2. In molti casi tale flusso sarà combusto, ossidato (per via termica o catalitica), o inviato in una caldaia o in un impianto di energia elettrica (sia attiguo all'impianto centrale sia per le attrezzature del sito centrale). Esso è spesso combinato con altri flussi, rendendo difficile stabilirne il contributo effettivo alle emissioni complessive, ma per convenzione l'efficienza di combustione è assunta come 100%.

Sfiato dell'assorbitore

Gli assorbitori sui gas di scarico del reattore (dopo la rimozione dell'ammoniaca) hanno un flusso ambientale che contiene principalmente azoto, propilene che non ha reagito, propano (impurità nell'alimentazione del propilene), CO,

CO_2, argon e piccole quantità di prodotti di reazione. Il flusso è normalmente saturato con acqua. I livelli di COV (propano) dipendono dal grado di purezza dell'alimentazione del propilene ma normalmente il flusso effluente prima del trattamento contiene inquinanti nel range mostrato in tabella 13.

Parameter (all values as kg/t acrylonitrile)	Pre-treatment (raw absorber vent stream)		Post-treatment (after oxidation)	
	CEFIC data	EC data	CEFIC data [e]	EC data
VOC	15 – 80 Exceptionally 130 [a]	[f]	0 [b]	[g]
CO	50 – 100	100 - 150	0 [b]	0
CO_2	70 – 400		190 – 730 (900) [a]	
NOx	0.03 - 0.04		0.5 [c] – 2.0 [d]	
Ammonia		0.1 – 0.3		0.1 – 0.3
Hydrocyanic acid		0.5 – 1.5		0.2 – 0.3
Hydrogen		0.5 – 1.0		0 – 0.8

a. When acetonitrile is rejected from the process via the absorber vent stream.
b. Assigned a value of 0 by convention in case of treatment by oxidation
c. When the absorber vent stream is destroyed in a central facility separate numbers are not available. The analysis is further complicated as this stream is often destroyed in combination with other streams.
d. This range includes 2 typical configurations: dedicated acrylonitrile off-gas thermal oxidiser, or multipurpose incinerator burning also other liquid effluent streams. The lowest figure corresponds to a two-step combustion system intended to reduce the NOx emission.
e. The range excludes the European plant without vent treatment.
f. VOC components before treatment are (in kg/t acrylonitrile): Acetonitrile (1 - 7), Acrolein (0.1 - 0.3), Acrylonitrile (0.2 – 3.0), Ethene (5 – 9), Propane (50 – 70) and Propene (25 – 40) [EC VOC Task Force, 1990 #116].
g. VOC components after treatment are (in kg/t acrylonitrile): Acetonitrile (0 – 1.8), Acrolein (0), Acrylonitrile (0.2 – 0.7), Ethene (0 – 3.8), Propane (0 – 30) and Propene (0 – 15) [EC VOC Task Force, 1990 #116].

Tabella 13. Intervalli di concentrazione dei flussi degli assorbitori in Europa prima e dopo il trattamento.

Sfiati eterogenei del processo

Ci sono un ceto numero di flussi eterogenei all'interno dell'impianto centrale (ad es. dalla colonna di distillazione e sfiati dei serbatoi) che sono trattati attraverso bruciatori, ossidazione termica e sistemi di lavaggio ad umido. Le tecniche di ossidazione non avranno emissioni di COV in atmosfera, ma comporteranno gas di combustione. Il sistema degli impianti di lavaggio ridurrà le emissioni di acrilonitrile a meno di 20 mg/m^3.

L'acrilonitrile viene emessa da serbatoi di stoccaggio per l'acrilonitrile grezza, serbatoi di trasporto dell'acrilonitrile, serbatoi di stoccaggio del prodotto, e durante la fase di caricamento in serbatoi su ferrovia, strada e chiatte. L'uso di schermi interni galleggianti può essere impiegato al posto di serbatoi a tetto fisso, per ridurre le emissioni di acrilonitrile fino al 95% e i sistemi di lavaggio ad umido hanno un'efficienza di rimozione fino al 99% (vedi tabella 14).

	Emission factor from storage vents (g/t product)	
	Before treatment	After treatment (water scrubber)
Storage (crude acrylonitrile) [1]	48	0.5
Storage (acrylonitrile run-down tanks) [1]	128	1.3
Storage (acrylonitrile) [1]	531	5.3
Handling (tank car loading)	167	1.7
Handling (barge loading)	150	1.5

1. Fixed roof tanks, half full, 27 °C

Tabella 14. Emissioni relative allo stoccaggio e al manipolazione dell'acrilonitrile.

- *Emissioni in acqua e consumi di acqua*

Anche in questo caso è difficile evidenziare il contributo specifico alle acque di scarico, i principali apporti derivano dalle unità di quenching, di stripping oppure sono emissioni discontinue.

Emissioni dalle unità di quenching. L'effluente contiene solfato d'ammonio e vari composti organici ad elevato punto di ebollizione. In molti casi il solfato viene recuperato in forma cristallizzata o trattato per produrre acido solforico, la rimanente parte della corrente contenente composti pesanti viene trattata per rimuovere lo zolfo residuo e quindi incenerita o trattata biologicamente mentre la frazione contenente componenti più leggeri viene trattata biologicamente o riciclata all'impianto. La tab. 15 fornisce un quadro riepilogativo dei dati di caratterizzazione dell'effluente prima e dopo il trattamento.

		Influente al trattamento	***Effluente dal trattamento***
Correnti	***Unità***	***Intervallo***	***Intervallo***
Portata totale	kg/t acrilonitrile	350-900	-
Solfato d'ammonio	% in peso	15-37	-
Concentrazione di carbonio totale	ppm	15000-25000	-
Produzione totale di carbonio	kg/t acrilonitrile	5.3-18	0-2

Tabella 15. Valori europei medi per gli effluenti dal quenching

Emissioni dallo stripping. Nelle colonne di stripping dell'acqua di processo in testa viene recuperato acetonitrile mentre i componenti pesanti vengono rimossi dal fondo della colonna con una corrente d'acqua da sottoporre a trattamento. Tale corrente viene dapprima concentrata per evaporazione, il distillato viene trattato biologicamente mentre il concentrato ricco in composti pesanti viene incenerito (con recupero di energia) o riciclato. La tab. 16 fornisce un quadro riepilogativo dei dati di caratterizzazione dell'effluente prima e dopo il trattamento.

		Influente al trattamento	***Effluente dal trattamento***
Correnti	***Unità***	***Intervallo***	***Intervallo***
Portata totale	kg/t acrilonitrile	500-2000	-
Concentrazione di carbonio totale	ppm	4000-20000	-
Produzione totale di carbonio	kg/t acrilonitrile	8-15	0.1-0.4

Tabella 16. Valori europei medi per gli effluenti dallo stripping

Emissioni discontinue. Sono date da acque di lavaggio, la loro entità è notevolmente variabile in funzione delle condizioni di funzionamento e vengono inviate all'impianto di trattamento.

La tab. 17 mostra un quadro riepilogativo del carico influente e delle caratteristiche dell'effluente per un impianto di produzione di acrilonitrile in un impianto di trattamento centralizzato.

Inquinante	*Carico inquinante (kg/t acrilonitrile)*	*Rimozione (%)*	*Fattore di emissione (kg/t acrilonitrile)*
COD	32	93	2.24
TKN	3.0	95	0.15
Cianuri	0.10	= 99	-
Acrilonitrile	0.049	= 99	-
Solfato	0.003	3% nel fango	-
Molibdeno	0.005	3-4% nel fango	-
Nota: potenzialità dell'impianto 190 kt/anno			

Tabella 17. Quadro riepilogativo delle caratteristiche dell'influente e dell'effluente per un impianto di produzione di acrilonitrile.

E.3.2.3.6 1-2 Dicloroetano/Cloruro di vinile monomero

- *Emissioni in aria*

Il cloruro di vinile monomero (VCM), a causa del suo carattere cancerogeno, è l'inquinante gassoso di maggior rilievo. Altri inquinanti potenziali comprendono EDC e idrocarburi clorurarti, come il tetracloruro di carbonio. La reazione di ossiclorurazione è una sorgente di componenti la famiglia delle diossine, prevalentemente affini all'otto-clorodibenzofurano. Emissioni in aria possono derivare da:

- Gas di combustione da ossidazione termica o catalitica dei gas di processo (sfiati e fuoriuscite dai serbatoi sottoforma di vapore) e dall'incenerimento di rifiuti liquidi clorurati.
- Emissioni di COV da operazioni di manutenzione del processo o dell'apparecchiatura di abbattimento (ad es. ossidazione termica o catalitica, inceneritore), il periodo di arresto delle apparecchiature di abbattimento è di solito la causa principale delle emissioni di COV.
- Gas in uscita dal processo dai reattori e dalle colonne di distillazione.
- Valvole di sicurezza.
- Stoccaggio di materie prime, intermedi, e prodotti. La fase gassosa nei serbatoi di stoccaggio atmosferici per le classi di EDC e coprodotti clorurati conterrà EDC e coprodotti clorurati che vengono eliminati durante la fase di riempimento dei serbatoi, insieme con azoto durante copertura ed aerazione di inerti, per le variazioni di temperatura. I gas in uscita dai serbatoi di stoccaggio del VCM si verificano solo quando si introduce un eccesso di inerti (in genere azoto), oppure dal ritorno del vapore in seguito alle operazioni di caricamento.
- Sistemi di campionamento.
- COV da sorgenti di emissioni fuggitive come valvole, flange, pompe da vuoto e raccolta di acque di scarico e sistemi di trattamento.
- I gas di condotta derivanti dalla combustione di gas naturale (e forse idrogeno) nella fornace di cracking dell'EDC non contiene composti clorurati, ma solo NO_x e CO.
- Gas di sfiato derivanti dalla ventilazione del processo non indirizzati ai sistemi di trattamento (ad es. stoccaggio a bassa pressione, analizzatori sensibili a contro

pressione, sfiati con emissioni al di sotto dei limiti di emissione di massa nazionali).

	Porto Marghera	Ravenna	Porto Torres
VOC	VCM 2.2 tpa (1) EDC 2.5 tpa (1)	VCM 1.6 tpa (1) EDC 1.3 tpa (1)	VCM 2.1 tpa (1) EDC 6 tpa (1)
NOx	Combustion 105 tpa (2)	Combustion 12.1 tpa	Combustion 8 tpa (2)
CO_2	Oxychlorination 4.3 kt/yr Combustion 88 kt/yr (2)	Oxychlorination 0 kt/yr (3) Combustion 13.2 kt/yr	Oxychlorination 1.5 kt/yr Combustion 22.1 kt/yr (2)
CO	17.06 tpa 13.7 mg/m^3		1.4 tpa 8 mg/m^3
HCl	4.55 tpa 3.62 mg/m^3		<0.2 tpa <1 mg/m^3

1) From fugitive releases. Main vent to thermal oxidation.
2) Figure includes emissions from thermal oxidation unit.
3) Fixed bed oxychlorination unit includes a carbon dioxide neutralisation column.

Tabella 18. Emissioni in aria nell'anno 1998 relative ad impianti di EDC/VCM in Italia.

In tabella 19 si mostrano i fattori di emissione (presi dalla letteratura) per gli impianti di EDC/VCM.

Unit	Pollutant	Pollutant load	Comment
EDC production	NMVOC	2500 g/t product	General
		2500 g/t product	Range 2.5 - 5870 g/ te
	VOC	12050 g/t product	Oxychlorination
		650 g/t product	Direct chlorination
		0 g/t product	Caustic scrubber, reactor vessel, distillation unit
		90 te/process unit	Fugitive emissions
		90 g/t product	Total emissions
		18 g/t product	Fugitive emissions
VCM production	NMVOC	2500 g/t product	General
		2500 g/t product	Range 20 - 5000 g/ te
		20 g/t product	General
		20 g/t product	Former FRG,1990
		2500 g/t product	Former GDR,1990
	EDC	700 g/t product	Emissions from heavy ends streams, uncontrolled, range 600 - 800 g/ te
		16 g/t product	Controlled by heavy ends and waste incineration, <16 g/ te
	VOC	3250 g/t product	General
		0 g/t product	Cracking furnace
		100 g/t product	HCl recovery
		1000 g/t product	Light-ends recovery
		1000 g/t product	Drying column, dichloroethane
		1000 g/t product	Drying column, vinylchloride monomer
		700 g/t product	Product recovery still
		0 g/t product	Cracking furnace decoking
		138 te/process unit	Fugitive emissions
		20 g/t product	Fugitive emissions

Tabella 19. Fattori di emissione in aria per gli impianti di EDC/VCM.

Emissioni in acqua e consumi di acqua

In aggiunta alle correnti presenti anche nelle altre unità produttive quali quelle originate dal circuito di raffreddamento, dai ribollitori, acque per le tenute idrauliche, gli impianti EDC/VCM hanno correnti specifiche derivanti da:

- acqua di lavaggio e condensato da purificazione di EDC contenente VCM, EDC, altri idrocarburi volatili clorurati e altre sostanze non volatili clorurate quali cloralio o cloroetanolo;
- acqua dalla reazione di ossi-clorazione;

- altri condensati;
- acqua di tenuta da pompe, pompe da vuoto e gas;
- acqua di lavaggio per le operazioni di manutenzione;
- fasi acquose intermittenti dallo stoccaggio di EDC;

Le principali categorie di inquinanti in questi effluenti sono:

- EDC ed altri composti organici clorurati volatili;
- composti organici clorurati non volatili;
- composti organici quali il formiato di sodio ed il cloroformio;
- catalizzatori di rame (quando l'ossiclorazione viene realizzata con letto fluidizzato);
- diossine (con forte affinità per le particelle catalitiche);

Le tabelle che seguono forniscono un quadro riepilogativo delle emissioni in acqua per alcuni stati europei

			Influente al trattamento		**Effluente dal trattamento**	
Sorgente	***Destinazione***	***Composto***	***Fattore di emissione (g/tVCM)***	***Concentrazione (mg/l)***	***(g/tVCM)***	***Efficienza (%)***
Vapore, Acqua dallo stripping	Impianto biologico centralizzato	Cloruro Rame COD TKN Cloroformio EDC 2-cloroetanolo cloralio	9608.0 5.5 1022.9 18.4 0.3 1.8 17.9 1.5	6742.0 <3.1 715	9608 0.2 0 0.03 0 0	0 97 >90 >90 100 98 100 100
Acqua di raffreddamento	Acque superficiali	EDC	<6.5			

Tabella 20. Caratteristiche dell'acqua di scarico di un impianto olandese prima e dopo il trattamento.

Parametro	**Porto Marghera**	**Ravenna**	**Porto Torres**
Portata (m^3/anno) (mg/l)	210000	50800	200000
Rame (kg/ anno) (mg/l)	52.5 (0.25)	4 (0.08)	(<3)
Solidi sospesi (kg/ anno) (mg/l)	1870 (8.9)	7112 (140)	40000 (200)
COD (kg/ anno) (mg/l)	185000 (880)	40000 (780)	140000 (700)
EDC (kg/ anno) (mg/l)	<4.2 (<0.02)	61 (1.2)	<200 (<1)

Tabella 21. Caratteristiche dell'acqua di scarico di impianti italiani.

Impianto	*Dopo il pretrattamento*	*Dopo il trattamento biologico*
1 Ossiclorazione (150kt/y)	Portata 20 m^3/h (1.1 m^3/t VCM) COD 1250 mg/l (1.3 kg/t VCM) Cloruri 20000 mg/l (21 kg/t VCM) AOX 2.5 mg/l (2.7 g/t VCM) Cu 0.1 mg/l (0.1 g/t VCM) EDC 0.1 mg/l (0.1 kg/t VCM)	
2 Produzione di solo EDC (220 kt/y)	Portata 270 m^3/d COD(prima dello stripping) 100mg/l (50 g/t) AOX (prima dello stripping) 10 mg/l (5 g/t) EDC (dopo lo stripping) 5 mg/l (2.5 g/t)	Portata 0.5 m^3/t EDC COD 5 g/t AOX 200 mg/t EDC 50 g/t
3 Produzione di solo VCM (120 kt/y)	Non viene prodotta acqua di scarico	

Tabella 22. Caratteristiche dell'acqua di scarico di impianti tedeschi.

La produzione e l'impiego di 1,2 dicloroetano (EDC) è regolamentata dalla Direttiva EC 90/415/EEC che stabilisce valori di emissione <2.5 mg/l o 5g/t di prodotto.

E.3.2.3.7 Impianti di produzione di PVC sospensione e PVC Emulsione

Di seguito vengono descritte solo le principali emissioni specifiche alla produzione di PVC sospensione ed emulsione:

- *Emissioni in aria*

  - dalla corrente di inerti generata a valle del processo di condensazione del CVM di recupero proveniente da degasaggio/strippaggio e relativa condensazione e/o abbattimento con solventi;
  - dai camini di essiccamento;
  - dal trasporti pneumatici per il trasporto delle polveri;
  - VOC da emissioni diffuse e da attività di manutenzione delle apparecchiature e dei reattori di polimerizzazione;

- *Emissioni in acqua*

  - Acque di processo contenenti CVM, solidi sospesi e COD.
  - Altre acque di lavaggio e acque piovane, spurghi di sistemi di raffreddamento.

E.3.2.3.8 Diisocianato di toluene

- *Emissioni in aria*

  Ci sono due modi differenti per abbattere le emissioni in aria:

  1. Decomposizione dei COV e dell'NO_x in unità centrali di incenerimento (per via termica e/o catalitica).
  2. Absorbimento ed adsorbimento selettivi, non centrali.

- *Emissioni in acqua e consumi di acqua*

L'acqua di scarico dall'unità di nitrazione deriva dalla reazione (0.2 m^3/t DNT[2]), dall'acido nitrico usato (0.37m^3/t DNT utilizzando HNO_3 al 65% e <0.01 m^3/t DNT utilizzando HNO_3 al 99%) e dal lavaggio del prodotto. Acqua di scarico viene prodotta anche dal processo di concentrazione e recupero di acido solforico e nelle unità di lavaggio. Inquinanti principali sono prodotti organici quali di e tri- nitrocresoli, nitriti, nitrati e solfati. Il carico organico è tossico e difficilmente biodegradabile. Dati di un impianto tedesco riportano una portata pari a 1.3 m^3/t e 4kg COD/t DNT prodotto e valori di tossicità misurati su batteri bioluminescenti pari a 600-800 LID[3]. Per un impianto più vecchio sempre in Germania la portata di acqua prodotta dopo il pretrattamento (estrazione) è pari a 1 m^3/t, il COD a 4kg /t, il TOC a 1kg/t , i nitrati a 14 kg/t, i nitriti a 10 kg/t e i solfati a 23 kg/t, valori riferiti al DNT prodotto.

Le unità di idrogenazione e fosgenazione producono acque di scarico dal processo e dalle operazioni di lavaggio anche se in quantità nettamente inferiore rispetto a quella di nitrazione.

Nell'unità di idrogenazione l'acqua deriva dalla reazione (0.6 m^3/tTDA[4]) e dalla purificazione del prodotto. In un impianto tedesco il pretrattamento e il riutilizzo dell'acqua ha ridotto del 50% la produzione di acqua di scarico. Oltre a TDA l'acqua di scarico contiene ammoniaca, amminotoluene e esaidrotoluidina.

Per l'unità di fosgenazione sono disponibili dati di un impianto tedesco che produce 0.8m^3/t TDI e contiene TOC <0.4 kg/t TDI prima del trattamento biologico. A differenza del DNT e del TDA, il TDI in acqua si idrolizza e decompone in urea insolubile e CO_2.

In tab. 23 sono riportati i dati di emissioni in acqua per un impianto tedesco riferite a tutto l'impianto ed alle singole unità intermedie.

	Intero processo per t di TDI	***Produzione TDI per t di TDI***	***Produzione TDA per t di TDA***	***Produzione DNT per t di DNT***
Quantità acqua di scarico (m^3/t)	6	4.4	0.7	0.9
COD (kg/t)	6	1.3	1.0	4.6
TOC (kg/t)	2	0.4	0.3	1.2
Nitrato (kg/t)	15			20
Nitrito (kg/t)	10			14
Solfato (kg/t)	24			33

Tabella 23. Emissioni in acqua per un impianto di produzione di TDI.

[2] DNT =Dinitrotoluene
[3] LID= Lowest ineffective dilution (% of dilution)
[4] TDA=Toluendiammina

Con riferimento ai dati della tabella 1 le emissioni dopo il trattamento biologico (che include nitrificazione e denitrificazione) per l'intero processo sono pari a TOC<0.4 e azoto totale TN<0.2 kg/t TDI.

E.4 ASPETTI AMBIENTALI: PRODUZIONE DI RIFIUTI

Segue una descrizione delle emissioni di rifiuti nell'ambito dei processi di produzione relativi, rispettivamente, agli impianti cloro-soda e a tutti i principali processi rappresentativi dei prodotti chimici organici in quantità rilevante.

E.4.1 IMPIANTI CLORO-SODA

- *Celle a mercurio*

Nel processo con cella a mercurio vi sono diverse sorgenti di rifiuti contenenti mercurio, quali:

- fanghi provenienti dal trattamento delle acque di scarico
- solidi provenienti dalla purificazione della soluzione salina concentrata (residuo del filtro)
- solidi da filtrazione della soda
- grafite e carbone attivo proveniente dal trattamento delle correnti gassose
- grafite da celle del decompositore
- rifiuti da manutenzione, rinnovamento e demolizione.

Per avere un'idea dei tipi e delle quantità di rifiuto che sono generate, le tabelle1 e 2 riportano la produzione di rifiuto annua e relativo trattamento di due impianti svedesi: Akzo Nobel in Bohus e Hydro Polymers AB in Stenungsund. La produzione è basata su sale ottenuto per evaporazione sotto vuoto di acqua di mare. La quantità di rifiuto varia negli anni, poiché dipende da diversi fattori, tra cui il tipo di manutenzione fatta.

Tipo di rifiuto	t/anno	Contenuto di Hg prima del trattamento	Trattamento	Contenuto finale di mercurio mg/kg
Fanghi da sol. saline	12-20	50-150 mg/kg	Discarica dopo la stabilizzazione	
Fanghi da tratt. delle acque di scarico	30-40	15-30 g/kg	Distillato Discarica dopo stabilizzazione	<10
Fanghi da carbone	2	150-300 g/kg	Distillato Discarica dopo stabilizzazione	20-200
Carbone da decompositore	2	15-30 g/kg	Distillato Discarica dopo stabilizzazione	20-200
Parti di costruzione acciaio/ferro	Variabile		Bagno acido Venduto come scarto	<5
Rifiuto di calcestruzzo e di altra costruzione	Variabile 5 nel 1998		In discarica come rifiuto pericoloso o come altro rifiuto, a seconda del suo contenuto.	>5 <5

Tabella .1. Impianto Akzo Nobel in Bohus 1998/1999. Capacità annuale : 100000 tonnellate di cloro.

Tipo di rifiuto	t/anno	Contenuto di Hg prima del trattamento	Trattamento	Contenuto finale di mercurio mg/kg
Fanghi da sol. saline	20-25	50-100 mg/kg	Discarica dopo la stabilizzazione	
Fanghi da tratt. delle acque di scarico	5-15	5-10 g/kg	Distillato Discarica dopo stabilizzazione	<10
Fanghi da carbone	2-3.5	150-450 g/kg	Distillato Discarica dopo stabilizzazione	20-200
Carbone da decompositore	0.5-1	150-300 g/kg	Distillato Discarica dopo stabilizzazione	20-200
Parti di costruzione acciaio/ferro	10-15		Bagno acido Venduto come scarto	<15
Rifiuto di calcestruzzo e di altra costruzione	1-3	10-400 mg/kg	Discarica dopo stabilizzazione	

Tabella 2. Impianto Hydro Polymers AB in Stenungsund. Capacità annuale : 120000 tonnellate di cloro.

- *Celle a diaframma*

I rifiuti solidi nel processo a diaframma consistono di scarti generati durante la purificazione della salamoia, di scarti delle celle, compreso le coperture di queste, le condutture ed i diaframmi usati.

Asbesto insaccato da diaframmi di scarto

I diaframmi di asbesto nei moderni impianti di cloro-alcali hanno un tempo di vita approssimativamente di un anno. Dopo tale anno la cella e messa fuori uso, rimovendo l'asbesto dal catodo. La quantità si residui solidi per tonnellata di cloro prodotto va da 0.09 kg (circa 13.5 tonnellate di asbesto/anno, con una capacità di 150000 t Cl_2/anno) a 0.2 kg (circa 30 tonnellate di asbesto/anno, con una capacità di 150000 t Cl_2/anno). La quantità media di residui solidi riportata dall'industria è di 0.1 kg per tonnellate di cloro prodotto.

- *Celle a membrana*

I rifiuti sono prodotti durante la purificazione secondaria della soluzione salina (salamoia) e sono costituiti da materiali come quello, per esempio, utilizzato per il pre-rivestimento, fatto principalmente di cellulosa. I fanghi ottenuti filtrando la soluzione salina, contengono principalmente alfa-cellulosa, contaminata da idrossidi di ferro e silice. Le resine a scambio ionico, utilizzate per la purificazione secondaria, sono sostituite molto raramente e rigenerate circa 30 volte all'anno.

Le membrane esauste e le guarnizioni consumate, utilizzate nelle celle a membrana, rappresentano un rifiuto stimato di circa 60 g per tonnellata di cloro prodotto (dati riportati da un impianto a membrana).

- *Processi ausiliari*

a. Emissioni dal circuito della salamoia

La quantità di fanghi di filtrazione della salamoia dipende principalmente dal sale usato per la purificazione della salamoia:

TIPO DI SALE	***QUANTITA' DI FANGO***
Sale ottenuto per evaporazione sotto vuoto	120-775 g/t Cl_2 (12-77 t fango/anno per una capacità di produzione pari a 100000 t Cl_2/anno)
Salgemma	30 kg/t Cl_2 (3000 t fango/anno per una capacità di produzione pari a 100000 t Cl_2/anno)

I sali precipitati utilizzati per la purificazione della salamoia sono poi rimossi dalla salamoia in una unità di filtraggio. Il fango è solitamente rimosso in modo discontinuo attraverso un lavaggio con una soluzione di acido cloridrico.

In particolare, nel processo ad amalgama, i fanghi di filtrazione della salamoia contengono mercurio; mentre nel processo a membrana, essendo la purificazione della salamoia più rigorosa, la rimozione del fango dai filtri è più significativa.

b. Emissioni da stoccaggio e lavorazione del cloro

Per essiccare il cloro si utilizza acido solforico concentrato (92-98%). In genere si consumano più di 20 kg di acido solforico per tonnellata di cloro prodotto. L'acido esausto diventa quindi un rifiuto o un prodotto da ritrattare. Spesso l'acido esausto ritorna al fornitore per essere concentrato. L'acido esausto può anche essere usato per controllare il pH durante il processo e nelle correnti di acque di scarico o per distruggere l'eccesso di ipoclorito.

E.4.2 PRODOTTI CHIMICI ORGANICI IN QUANTITÀ RILEVANTE

- *Fonti di emissione*

I rifiuti sono specifici per processo, ma gli inquinanti più importanti nei rifiuti si possono far derivare da: consapevolezza del processo; materiali di costruzione; meccanismi di corrosione/erosione e materiali relativi alla manutenzione. Segue un elenco di eventuali sorgenti che possono dar luogo a rifiuti solidi.

<u>Approvvigionamento e preparazione di materie prime</u>

- *Materie prime fuori-specifiche tecniche.*

<u>Sintesi</u>

- Catalizzatori esausti e supporti catalitici. I catalizzatori possono diventare esausti a causa di disattivazioni chimiche, degradazioni fisiche o contaminazioni. La composizione del catalizzatore varia ampiamente ed è spesso sottoposto ad alti

livelli di riservatezza. Molti sono composti da metalli costosi e rari e ciò spinge al recupero. (sia in site sia off site).
- Rifiuti da chiusa (come residui organici).
- Prodotti di corrosione ed erosione all'interno di apparecchiature (come ossidi di ferro e altri metalli).

Separazione e purificazione del prodotto

- Mezzi di purificazione esausti. Si utilizzano un gran numero di mezzi per rimuovere impurità come acqua o prodotti paralleli indesiderati (come carbone attivo, setacci molecolari, mezzi di filtraggio, essiccanti, resine a cambio ionico).
- Coprodotti indesiderati.
- Residui del processo (come residui organici pesanti da colonne di distillazione, ad es. catrame e cere, fanghi in contenitori). Possono avere valore come coprodotti, materiale di alimentazione per altri processi o come combustibile.
- Reagenti esausti (come solventi organici – possono essere recuperati e riutilizzati, o impiegati come combustibile sfruttandone il potere calorifico).
- Prodotti fuori specifiche tecniche.

Stoccaggio e manipolazione del prodotto

Informazioni dettagliate sulle sorgenti di emissione si possono ritrovare nel BRef interamente dedicato allo stoccaggio di materiali, ma in generale le emissioni possono avere origine da:

- Imballaggi di scarto (come fusti usati, sacchi)
- Prodotti di polimerizzazione in serbatoi.

Abbattimento delle emissioni

- Adsorbenti usati per la pulizia di sversamenti.
- Solidi prodotti dall'abbattimento di inquinanti in aria (come polveri da precipitatori elettrostatici, filtri a manica).
- Solidi prodotti dall'abbattimento di inquinanti di acqua (come catalizzatori solidi fissati in acque di scarico, residui di filtrazione).

Energia/Vantaggi

Ceneri/fuliggine da fornaci, caldaie e altre sistemi di combustione.

Infrastrutture

- Apparecchiature di smantellamento dell'impianto.
- Materiali di costruzione (come metalli, cemento, isolanti).
- In generale rifiuti paralleli da uffici, mense, e laboratori.
- Detergenti usati per la pulizia (come acido fosforico).
- Oli esausti (lubrificanti, idraulici, etc.).
- Fluidi esausti per il trasferimento del calore.

Sistemi di manutenzione

Le emissioni possono derivare da alterazione del processo, o da incidenti che sono da attribuire ad inadeguatezza del sistema di manutenzione oppure ad inefficienza degli operatori verso tali procedure.

Tipi di inquinanti

Lo stato dei rifiuti può variare da moderatamente solidi a fanghi altamente fluidi con alti contenuti di acqua. La natura dei rifiuti è strettamente connessa al processo da cui hanno origine. I rifiuti possono essere pericolosi a causa di sostanze organiche tossiche o metalli pesanti in essi presenti.

E.4.2.1 Olefine leggere

Nel processo "*steam cracking*" si generano pochi rifiuti solidi quando si opera con gas o nafta, sebbene ci sia una produzione più rilevante con alimentazione a gasolio. Il carico dei rifiuti solidi da steam cracker è composto da fanghi organici e coke, ma ci sono anche sorgenti specifiche di catalizzatori ed adsorbenti esausti e scarichi di solventi. Inoltre ci sono rifiuti ti tipo generico, come olii esausti, filtri/cartucce ad olio e adsorbenti essiccanti.

Fanghi organici. I fanghi organici sono di consistenza liquida, pastosa o solida, raccolti durante il normale funzionamento, avviamento, arresto, drenaggio e pulizia dell'unità. Essi derivano tipicamente da separatori API, dal sistema di raffreddamento ad olio, metanolo esausto, olio lubrificante esausto, residui di drenaggio dai recipienti e dai decantatori, e materiale polimerico rimosso da pompe a filtro e filtri.

Coke. I minuti di coke sono recuperati dall'abbattimento delle polveri nei gas durante il decoking.

Catalizzatori esausti. I catalizzatori (da acetilene, butadiene, idrogenazione della nafta con steam cracking e unità $DeNO_x$) hanno una durata economica grossolanamente di circa 5 anni. Una volta che l'efficienza diminuisce a livelli inaccettabili, i catalizzatori esausti vengono generalmente (23 casi su 26) restituiti ai fornitori di catalizzatori per il recupero di metalli nobili.

Adsorbenti esausti. Gli adsorbenti essiccanti (allumina, setacci molecolari) hanno tipicamente una durata economica di 3 - 4 anni. Essi sono generalmente mandati in discarica dopo essere stati rigenerati o deattivati.

Scarichi di solvente. Quando il gas di alimentazione o di cracking contiene quantità rilevanti di gas acidi (in particolare biossido di carbonio), viene rimosso utilizzando ammine oppure un sistema chimico di absorbimento/stripping. Il solvente selezionato è spesso minimizzato attraverso i materiali del processo e ha bisogno di essere rigenerato per ripristinarne le prestazioni. Tuttavia, per mantenere la qualità del solvente e prevenire l'aumento di coprodotti indesiderati, il solvente viene, di tanto in tanto, scaricato, terminando tra i rifiuti liquidi pesanti o semisolidi. In genere esso viene incenerito.

Dopo aver escluso le emissioni di coke dalla pulizia dei serbatoi da catrame (limitata al cracking dei materiali pesanti di alimentazione) il quantitativo di rifiuti

solidi riportato di un cracker varia da 0.05 a 6.0 kg/t di etilene. Le stime sulle sorgenti di rifiuti specifici vengono mostrate in tabella 3.

	Catalyst/Desiccants (2)		Organic sludges (3)		Coke	
	Number of plants	kg/t ethylene	Number of plants	kg/t ethylene	Number of plants	kg/t ethylene
1st tier	11	0.009 - 0.005	11	0.02 - 0.12	12	0.011 - 0.07
2nd tier	11	0.06 - 0.084	11	0.13 - 0.64	12	0.085 - 0.154
3rd tier	12	0.09 - 0.965	11	0.7 - 4.48	13	0.159 - 7.1 (1)

(1) 35 results were <0.58 kg/tonne
(2) Figures are influenced by the accounting method and whether wastes from turnaround shutdowns are included (when reactors and dryers are more likely to be recharged)
(3) The wide range is due to how the waste quantities are assessed

Tabella 3. Risposta di indagine su sorgenti di catalizzatori, essiccanti, fanghi organici e coke.

E.4.2.2 Composti aromatici

I vari tipi di rifiuti solidi di solito vengono trattati e smaltiti da un ente esterno al complesso impiantistico dei composti aromatici. Non c'è nessuna produzione di rifiuti pericolosi durante la regolare funzionalità e virtualmente tutte le materie prime vengono trasformate n prodotti pregiati, o in gas combustibile. Le principali categorie di rifiuti solidi sono:

Catalizzatori. Derivanti dalla idrogenazione in fase liquida o gassosa delle olefine/glicolefine e zolfo. La durata tipica è da 2 a 5 anni. I catalizzatori esausti sono tipicamente trattati da un ricuperatore, spesso lo stesso fornitore del catalizzatore, per recuperare i metalli nobili da un supporto inerte di solito smaltito in discarica. I catalizzatori usati nella disproporzione del toluene o nell'isomerizzazione dello xilene possono avere una durata fino 10 anni.

Argilla. Derivante dalla rimozione delle olefine; in genere hanno una durata da sei mesi a 2 anni. L'argilla di solito viene trattata in discarica o incenerita per essere eliminata.

Adsorbenti. Derivanti dalla separazione degli xileni e tipicamente composti da allumina o setacci molecolari che possono avere una durata di non meno 3 – 4 anni, ma tipicamente più di 10 anni. Gli adsorbenti sono tipicamente smaltiti in discarica.

Fanghi/materiale solido di polimerizzazione. Recuperati da apparecchiature del processo durante le attività di manutenzione. In genere vengono inceneriti al di fuori del complesso impiantistico, ma possono essere adottati in situ come fonte combustibile. La rigenerazione del solvente viene comunemente usata in molti stabilimenti di composti aromatici per rimuovere un flusso più concentrato di fanghi dal processo. Questo riduce le dispersioni di solvente nell'ambiente.

Materiali contaminati da oli e fanghi oleosi. (da solventi, biotrattamenti e filtrazioni di acque). Sono inceneriti in condizioni attentamente controllate, con recupero di calore.

La tabella che segue mostra dati recenti sulla produzione di rifiuti derivanti da due tipi di processi adottati in Olanda.

	Source	Destination	Emission factor (kg/tonne of product)
Process A (BTX from aromatic mixture)	Catalysts	Recycled via supplier	0.05
	Clay from clay treaters:	Re-use after regeneration	0.03
	Desiccant material	Re-use after regeneration	0.01
	Inert balls	Re-use after regeneration	0.02
	Activated carbon	Incineration	0.01
	Filter cloth, etc.	Incineration	0.01
			Total 0.14
Process B: (benzene from pygas)	Reactor catalyst	Supplier	0.037

Tabella 4. Rifiuti derivanti da due impianti di lavorazione di composti aromatici in Olanda.

Si stima che i rifiuti solidi derivanti dalla produzione del benzene attraverso il petrolio greggio siano intorno a 15,6 kg/t di prodotti di benzene.

E.4.2.3 Ossido di etilene ed etilen glicole

Effluente dalla sezione di recupero dell'ossido di etilene. Qualsiasi flusso concentrato in idrocarburi può essere sia venduto come coprodotto, sia incenerito come rifiuto. Il tasso di insorgenza è nell'intervallo di 0,5-10 kg/t di ossido di etilene dal reattore, e il tenore tipico di idrocarburi è di 40% in peso di TOC.

Composti pesanti del glicole. L'ultima colonna dell'unità di separazione del glicole genera un flusso dal basso di composti pesanti del glicole (oligomeri) con un tenore di 2 - 100 kg/t di ossido di etilene (2 - 5 kg/t di ossido di etilene, per il 50 % più basso delle unità). Il flusso di solito è venduto ad acquirenti, ma può anche essere incenerito.

Catalizzatori esausti. I catalizzatori dell'ossido di etilene perdono la loro efficienza prima del tempo e vengono periodicamente sostituiti (tipicamente da 1 a 4 anni). Il tasso di produzione è 0,12 - 0,8 kg/t di ossido di etilene (0,12 - 0,3 kg/t di ossido di etilene, per il 50% più basso delle unità). Il catalizzatore viene inviato ad una ditta per il recupero dei contenuti di argento metallico. Il supporto inerte, inorganico, per il catalizzatore richiede eliminazione in discarica dopo il recupero di tutto l'argento.

E.4.2.4 Formaldeide

La formazione di rifiuti solidi nei processi ad argento e dell'ossido sono trascurabili in condizioni operative normali. Quasi tutti i catalizzatori esausti dai reattori e dall'ossidazione dei gas di scarico si possono rigenerare, ed il risultato porta a piccole quantità di catalizzatori esausti da eliminare. Si può verificare un piccolo aumento di paraformaldeide solida (principalmente a macchie fredde nelle apparecchiature e nelle condotte), che viene rimossa durante le attività di manutenzione. Inoltre si possono usare filtri nella purificazione della formaldeide prodotta e ciò comporta esausti. Nel processo dell'ossido il fluido di trasferimento dl calore viene periodicamente controllato e in casi rari sostituito. Il fluido esausto è molto spesso inviato ad una ditta per il recupero (riciclo) o per l'incenerimento

E.4.2.5 Acrilonitrile

Acido cianidrico coprodotto. L'acido cianidrico viene prodotto nei reattori dell'acrilonitrile e può essere recuperato come prodotto in testa alla prima colonna del treno di purificazione. Il catalizzatore impiegato nei reattori di acrilonitrile impone il quantitativo di acido cianidrico prodotto, che può andare da 90 a 120 kg per tonnellata di acrilonitrile prodotta. L'acido cianidrico è sia venduto che convertito *on site* in altri prodotti.

Acetonitrile coprodotto. L'acetonitrile viene prodotto nei rettori dell'acrilonitrile e separato come prodotto in tesa alla colonna di strippaggio. L'acetonitrile grezzo viene prodotto da 5 a 32 kg/t di acrilonitrile. Il tenore viene determinato dal catalizzatore impiegato nei reattori dell'acrilonitrile. L'acido cianidrico è presente inoltre in questo flusso da 0,1 a 0,3 kg/t di acrilonitrile.

Solfato di ammonio coprodotto. Il solfato di ammonio viene prodotto nell'area di raffreddamento del processo, secondo un quantitativo che va dai 115 ai 200 kg/t di acrilonitrile.

Residuo di catalizzatore dell'acrilonitrile coinvolto. La reazione di *ammoxidation* ha luogo in reattori a letto fluido ed il catalizzatore viene trattenuto nei reattori attraverso una combinazione di cicloni. I cicloni non hanno un'efficienza del 100%, e parte del catalizzatore si perde dal reattore e fuoriesce dal processo attraverso il sistema di raffreddamento. La perdita del catalizzatore va da 0,3 a 0,7 kg/t di acrilonitrile, ma può essere maggiore in caso di condizioni non regolari (ad es. perdita di efficienza del ciclone, etc.). Il catalizzatore esausto ha la stessa composizione di un catalizzatore vergine (in pratica, ossidi di metallo adesi ad un supporto di silice).

E.4.2.6 1-2 Dicloroetano/Cloruro di vinile monomero

I principali rifiuti solidi emessi da impianti di EDC/VCM sono catalizzatori di ossiclorurazione esausti, residui diretti dell'ossiclorurazione e coke. Rifiuti generici inoltre derivano da fanghi di trattamento delle acque di scarico, fanghi di serbatoi/recipienti ed attività di manutenzione.

I catalizzatori di ossiclorurazione esausti vengono rimossi sia in continuo (attraverso il trascinamento dei minuti nei reattori a letto fluido), sia periodicamente (quando si sostituiscono i reattori esausti a letto fisso). Nel processo a letto fluido, piccole quantità vengono rimosse per essere eliminate anche durante attività di manutenzione. A seconda del processo, il catalizzatore viene recuperato in forma anidra oppure umida (dopo decantazione e/o filtrazione delle acque di scarico). Piccole quantità di composti organici pesanti clorurati (ad es. diossine) adsorbono sopra il catalizzatore esausto e da ciò si stabilisce il suo percorso di eliminazione (di solito incenerimento o discarica). Il tasso di insorgenza (in forma anidra) è nel range di 10-200 g/t di VCM.

Residui diretti della clorurazione sono in genere sali di ferro inorganici puri o in miscela. Nella clorurazione ad alta temperatura, i residui sono recuperati con i materiali organici pesanti sottoforma di solidi sospesi. Nella clorurazione a bassa temperatura, i residui sono recuperati con le acque di scarico e richiedono la precipitazione di alcali prima della separazione per decantazione o filtrazione (possibilmente con il catalizzatore di ossiclorurazione esausto). Tassi di insorgenza, in forma anidra, sono da 10 a 50 g/t di VCM.

Il *coke* si forma attraverso il cracking termico dell'EDC e conterrà idrocarburi clorurati residui (ma non PCDD/F). Il coke viene rimosso dal VCM attraverso filtrazione. Inoltre, ha origine dal decoking della sezione di cracking. Il tasso totale di insorgenza va da 0.1 a 0.2 kg/t di VCM. Gli svizzeri riportano un tasso di produzione di coke dal solo cracker (cioè escludendo il quench) di 0.006 kg/t di VCM.
La purificazione finale del VCM può richiedere la neutralizzazione degli acidi utilizzando calce, dando luogo alla formazione della calce esausta.

E.4.2.7 Diisocianato di toluene

Lo stadio di idrogenazione produce residui di distillazione e catalizzatori esausti. L'uso di acido solforico concentrato può dar luogo a prodotti di corrosione a base di solfato di ferro. L'unità di fosgenazione produce residui di distillazione, solventi contaminati e carbone attivo che devono essere eliminati principalmente in un impianto di incenerimento.

E.6 MIGLIORI TECNICHE E TECNOLOGIE

In questa sezione viene presentato il risultato dell'esame delle migliori tecniche disponibili sia per l'abbattimento degli inquinanti atmosferici di maggiore interesse che per la gestione ed il trattamento delle acque per il settore chimico, descritte nei documenti:

- *Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Treatment/Management in the Chemical Sector (Febbraio 2003).*
- *Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry (Febbraio 2003).*
- *Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing industry (Dicembre 2001)*

Il lavoro condotto si articola in due parti distinte.

La prima parte affronta un'analisi completa delle tecniche di controllo e di riduzione delle emissioni in aria per le principali categoria di inquinanti relative al settore chimico nel suo complesso, ai grandi impianti della chimica organica (LVOC) e ai processi di produzione di cloro-alcali.

La seconda parte, invece, descrive le BAT relative alla gestione ed al trattamento delle acque applicate ai processi di produzione dei prodotti chimici organici in quantità rilevante e ai processi di produzione di cloro-alcali.

La sezione si conclude con un quadro riassuntivo di tutte le migliori tecniche disponibili, dove sono state riportate indicazioni sintetiche ed essenziali.

Per uno studio più approfondito è necessario fare riferimento ai BRef nella loro interezza.

E.6.1 LE MIGLIORI TECNOLOGIE DISPONIBILI PER LA RIDUZIONE DEI PRINCIPALI INQUINANTI ATMOSFERICI NEI VARI SEGMENTI DELL'INDUSTRIA CHIMICA

E.6.1.1 Riduzione selettiva degli ossidi dell'azoto (NO_x): SNCR e SCR

E.6.1.1.1 Sistemi di trattamento degli scarichi comunemente utilizzati nel settore chimico

La riduzione selettiva degli NO_x consiste in una iniezione di composti del tipo NH_2-X (dove X=H, CN o $CONH_2$) nella corrente di gas di scarico, riducendo gli ossidi dell'azoto ad azoto e acqua. L'agente riducente più comune è una soluzione acquosa al 25% di ammoniaca oppure ammoniaca pura. Altri agenti riducenti sono soluzioni di urea, cianammide, ecc.

Ci sono due diversi tipi di riduzione selettiva degli NOx:

- SNCR=selective non-catalytic reduction