

## SCHEDA D INDIVIDUAZIONE DELLA PROPOSTA IMPIANTISTICA ED EFFETTI AMBIENTALI

### QUADRO D.1 INFORMAZIONI DI TIPO CLIMATOLOGICO

<b>Sono stati utilizzati dati meteo climatici?</b>	No, sono stati solamente riportati, come sotto indicato.
<b>Sono stati utilizzati modelli di dispersione?</b>	No
<b>Temperature</b>	Disponibilità dati <input checked="" type="checkbox"/> Sì Fonte dei dati: dati non riportati
<b>Precipitazioni</b>	Disponibilità dati <input checked="" type="checkbox"/> Sì Fonte dei dati: dati non riportati
<b>Venti prevalenti</b>	Disponibilità dati <input checked="" type="checkbox"/> Sì Fonte dei dati: stazioni di San Giorgio di Nogaro, Udine Rivolto, Udine Campoformido, Cervignano del Friuli, Portogruaro.
<b>Altri dati climatologici (pressione, umidità, ecc.)</b>	Disponibilità dati <input checked="" type="checkbox"/> Sì Fonte dei dati: stazioni di San Giorgio di Nogaro, Udine Rivolto, Udine Campoformido, Cervignano del Friuli, Portogruaro.
<b>Ripartizione percentuale delle direzioni del vento per classi di velocità</b>	Disponibilità dati <input checked="" type="checkbox"/> Sì Fonte dei dati: stazioni di San Giorgio di Nogaro, Udine Rivolto, Udine Campoformido, Cervignano del Friuli, Portogruaro.
<b>Ripartizione percentuale delle categorie di stabilità per classi di velocità</b>	Disponibilità dati <input checked="" type="checkbox"/> Sì Fonte dei dati: stazioni di Udine Rivolto, Venezia.
<b>Altezza dello strato rimescolato nelle diverse situazioni di stabilità atmosferica e velocità del vento</b>	Disponibilità dati <input checked="" type="checkbox"/> Sì Fonte dei dati: non disponibile.
<b>Temperatura media annuale</b>	Disponibilità dati <input checked="" type="checkbox"/> Sì Fonte dei dati: dati non riportati.



## QUADRO D.2 SCELTA DEL METODO

Il gestore di impianto è tenuto ad indicare, in questa sezione, il metodo prescelto per la valutazione della propria attività. Le linee guida alla compilazione della istanza indicano che:

- se l'attività è interamente o parzialmente compresa ... nelle LG nazionali di settore, scegliere il metodo di ricerca di una soluzione MTD soddisfacente, indicare in tabella quali linee guida settoriali ed orizzontali sono applicabili al caso in esame e compilare la sola sezione D3;
- se l'attività è totalmente esclusa o solo parzialmente trattata ... dalle LG nazionali di settore ovvero non esiste una LG nazionale di settore scegliere il metodo di individuazione della soluzione MTD applicabile e compilare tutte le sezioni seguenti (D3 e D4).

Nel caso in esame:

**Raggruppamento cloro soda:** non esistono LG Nazionali di settore ufficialmente approvate. Esiste un BREF specifico di settore (*Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor Alkali Manufacturing Industry*). In considerazione delle precedenti note, il metodo prescelto per la valutazione dell'attività è quello di individuazione della soluzione MTD applicabile, facendo riferimento sia alle indicazioni relative alla Scheda D3 che D4. I due allegati sono stati comunque fusi in un unico documento, nella cui prima parte è condotta una analisi prevalentemente di tipo tabellare inerente i valori di emissione e nella seconda sono valutate le scelte tecnologiche e commentati i pianini miglioramento.

**Raggruppamento clorurazioni:** il principale BREF di riferimento è quello del settore della chimica organica di base (*Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry*). La scelta del BREF è determinata sia dalla tipologia di produzione, che dal processo condotto (alogenazione) che, infine, dalla quantità di prodotto annuo (superiore a 20 kt/anno). La produzione di cloruro di iodio, che apparterebbe alla chimica inorganica, è meno significativa (per quantità ed impatto ambientale) di quella delle cloroparaffine e quindi il BREF sulla chimica organica è comunque preso a riferimento per tutto il raggruppamento.

**Raggruppamento chimica fine:** questo raggruppamento ha caratteristiche intermedie tra la chimica fine (produzioni a batch, singole produzioni tutte inferiori a 20 kt/anno) e la chimica di base (produzione complessiva molto superiore alle 20 kt/anno).

Considerando questi aspetti e valutando a priori l'impianto, sono risultati rilevanti le seguenti fasi: stoccaggio di materie e prodotti, sistemi di trattamento acque reflue ed emissioni gassose. Per questo motivo sono presi a riferimento, prevalentemente, i BREF *Reference Document on Best Available Techniques on Emissions from Storage* e *Reference Document on Best Available Techniques on Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management Systems in the Chemical Sector*.

Aspetti formalmente compresi negli Allegati D3 e D4 sono successivamente valutati all'interno di un documento unico.

Documento orizzontali comunque di riferimento sono:

- *Reference Document on the Application of Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems*;



- *Reference Document on the General Principles of Monitoring;*
- *Reference Document on Economics and Cross-Media Effects;*
- *Documento di riferimento sui principi generali del monitoraggio.*





**QUADRO D.3-D.4    METODO DI RICERCA DI UNA SOLUZIONE  
SODDISFACENTE**

<b>RAGGRUPPAMENTO CLORO SODA .....</b>	<b>2</b>
<b>RAGGRUPPAMENTO CLORURAZIONI .....</b>	<b>31</b>
<b>RAGGRUPPAMENTO CHIMICA FINE .....</b>	<b>33</b>



## RAGGRUPPAMENTO CLORO SODA

Nel Dicembre 2001 è stato formalmente adottato dalla DG Ambiente della Commissione Europea il BREF “Chlor-Alkali Manufacturing Industry”, elaborato dallo specifico Technical Working Group costituito all’interno dell’IPPC Bureau di Siviglia. Il documento è così strutturato:

- Capitolo 1: fornisce informazioni generali sul settore della produzione di Cloro e Soda nella Comunità Europea, includendo dati sull’economia del settore e sui volumi di produzione;
- Capitolo 2: inquadra le principali tecnologie di produzione di Cloro e Soda, includendo tutti i processi di supporto alla produzione vera e propria;
- Capitolo 3: riassume i livelli di emissione e i consumi associati alle particolari tecnologie impiantistiche, includendo considerazioni relative alla sicurezza e a eventuali contaminazioni di sito;
- Capitolo 4: richiamando le tecnologie descritte nel Capitolo 3, approfondisce le tecnologie che devono essere considerate nel determinare le BAT;
- Capitolo 5: definisce, all’interno del quadro emissivo e tecnologico esposto precedentemente, le Best Available Techniques;
- Capitolo 6: infine, descrive le tecnologie in via di sviluppo per il settore, orientate soprattutto al risparmio energetico.

Le tecnologie in esame e i livelli di emissione e consumi ad esse associati, o eventuali range, presentati all’interno del Capitolo 5 del BREF come attribuibili alle BAT, sono stati valutati attraverso un processo iterativo che ha coinvolto diversi passaggi:

- identificazione dei principali elementi di pressione ambientale per il settore specifico, che, nel caso dell’industria cloro-alcali, sono principalmente legati ai rischi connessi alla presenza di cloro, idrogeno e alcali, al consumo energetico e alle emissioni di mercurio associate all’esercizio della sala celle;
- esame delle tecnologie associate a questi elementi;
- identificazione dei migliori livelli di performance ambientale, attraverso l’analisi dei dati di settore, in Europa e nel mondo;
- esame delle condizioni sotto le quali questi livelli sono raggiunti;
- selezione delle Best Available Techniques (BAT) e delle emissioni e consumi associati per il settore, in senso generale, come stabilito nell’Articolo 2(11) e nell’Allegato IV della Direttiva.

### **Sintesi delle Caratteristiche dell’Impianto Caffaro Chimica da Considerare per la Valutazione degli Impatti**

Il processo base, elettrolisi condotta in celle a mercurio, necessita di attività ausiliari tra le quali:

- trasporto e stoccaggio del sale;
- purificazione della salamoia, mediante aggiunta di carbonato ed idrossido di sodio onde ottenere la precipitazione degli ioni calcio e magnesio;



*Caffaro*

*Istanza AIA – Torviscosa (UD)*

- sedimentazione e filtrazione della salamoia per rimuovere i precipitati sopra citati;
- preriscaldamento della salamoia onde garantire una temperatura nella cella elettrolitica di circa 70°C, corrispondente a quella di massima conducibilità elettrica della soluzione;
- dechlorazione della soluzione in uscita dalla cella elettrolitica, mediante aggiunta di acido cloridrico e successivo stripping in depressione;
- raffreddamento e lavaggio del cloro mediante trattamento con acqua in controcorrente; la soluzione acquosa di cloro è inviata alla dechlorazione e riciclata alla salamoia;
- essiccamento del cloro in una torre a riempimento con controcorrente di acido solforico;
- liquefazione del cloro e stoccaggio del cloro;
- evaporazione del cloro liquido per l'alimentazione del Reparto Cloroparaffine;
- carico ferrocisterne e bomboloni di cloro liquido;
- filtrazione e raffreddamento della soda caustica;
- lavaggio e raffreddamento dell'idrogeno con filtrazione del mercurio trascinato.

L'approvvigionamento del sale avviene via nave sino a Porto Nogaro: una nave ogni circa 10 giorni per circa 3.000 t a carico. Il trasporto allo Stabilimento avviene su strada mentre lo stoccaggio avviene all'aperto in prossimità dell'impianto.

Lo stoccaggio del cloro liquido (per gli usi di Stabilimento e per il carico delle ferrocisterne) è costituito da 9 serbatoi in pressione da 80 m<sup>3</sup> ciascuno, situato all'aperto; le sezioni condensazione, gassificazione, riempimento bomboloni e ferrocisterne sono in box ad atmosfera controllata. Il cloro non utilizzato per le produzioni di Stabilimento viene ceduto tramite trasporto ferroviario e stradale. Il trasporto ferroviario prevede il trasferimento delle ferrocisterne dallo scalo di Stabilimento allo scalo di Cervignano, secondo procedure concordate conformi alla legislazione inerente il trasporto delle merci pericolose. Il trasporto stradale avviene tramite bombole e bomboloni della capacità massima di 1 tonnellata.

Parte dell'idrogeno e del cloro prodotti nell'impianto elettrolisi sono inviati al reparto di produzione dell'acido cloridrico, che è costituito da tre unità autonome. L'acido cloridrico è sintetizzato facendo reagire idrogeno e cloro in un reattore e quindi assorbito in acqua per ottenere una soluzione al 33% o al 35% o al 37% che viene stoccata in serbatoi in attesa di commercializzazione.

La soda caustica ceduta ad altri Stabilimenti di Caffaro (Brescia) o venduta a terzi è trasportata prevalentemente su strada e, per la quota residua, in carri ferroviari. Il trasporto dell'acido cloridrico ceduto a terzi avviene su strada, così come per l'ipoclorito sodico.

Parte del cloro e tutti gli sfiati dalle apparecchiature dell'impianto di elettrolisi sono inviati al sistema di abbattimento costituito dall'*impianto ipoclorito di sodio*. A tale impianto giunge una corrente contenente cloro, che viene assorbita nelle colonne di



*Caffaro*

*Istanza AIA – Torviscosa (UD)*

lavaggio con soluzione sodica, che si arricchisce in ipoclorito con il protrarsi dell'assorbimento. L'ipoclorito viene quindi inviato a stoccaggio per la commercializzazione. E' infine presente un'ulteriore unità di abbattimento delle emissioni di cloro provenienti:

- in caso di normale esercizio dai sistemi di aspirazione e sfiati, dalle code del processo di liquefazione del cloro e dalla produzione di ipoclorito sodico;
- in caso di malfunzionamenti, dalle apparecchiature contenenti cloro e dalle celle elettrolitiche stesse, il cui contenuto deve essere captato e abbattuto.

La principale emissione convogliata in atmosfera (denominato E55.05) è caratterizzato da una emissione continua autorizzata di 0,10 e 0,001 kg/h di cloro e mercurio. A questa deve aggiungersi l'aerazione di sala celle, che costituisce la principale emissione di mercurio in atmosfera, come successivamente indicato.

Le acque di processo del cloro-soda (mediamente circa 25 m<sup>3</sup>/h) vengono sottoposte ad un trattamento di demercurizzazione a piè di reparto, dopodiché vengono inviate all'impianto di pretrattamento dello stabilimento dove si uniscono ai reflui degli altri reparti. Il processo di eliminazione del mercurio si basa sull'ossidazione con ipoclorito di sodio, a formare cloruro di mercurio che precipita e può quindi essere filtrato. La corrente in ingresso alla demercurizzazione è inviata a sedimentazione per separare i fanghi dalle acque; l'impianto è quindi diviso in un sistema di trattamento fanghi e trattamento acque:

- i fanghi, dopo essere stati trattati con ipoclorito, sono inviati ad un filtro rotativo che è mantenuto sottovuoto da una pompa ad anello liquido; i solidi che si separano sono raccolti ed inviati a smaltimento presso terzi;
- le acque sono trattate con ipoclorito e quindi, dopo aggiunta di bisolfito sodico per eliminare il cloro libero nelle acque, sono inviate a filtrazione in filtri a sabbia, carbone e resine a scambio ionico; dopo il trattamento le acque sono rilanciate alla vasca di pretrattamento del refluo di Stabilimento.

Le acque sono inviate all'impianto consortile Consorzio Depurazione Laguna, che fissa per il mercurio nelle acque ricevute un limite di concentrazione di 0,005 mg/l. La concentrazione effettiva è generalmente inferiore o al massimo pari a circa 0,002 mg/l.

La seguente Tabella riassume le destinazioni delle produzioni di cloro, soda caustica ed idrogeno provenienti dall'impianto esistente. La somma delle destinazioni è superiore alla capacità produttiva in quanto ciascuna destinazione è valutata la suo massimo. Il fattore limitante superiore della somma di tutte le destinazioni possibili è ovviamente costituita dalla produzione massima di cloro, pari a 68.500 t/anno.

Sostanza	Parametro	Unità di Misura	Valore Attuale
Cloro	Produzione	t/a	68.500
	Consumo per Cloroparaffine	t/a	fino a 37.000
	Consumo per Acido Cloridrico di sintesi	t/a	fino a 22.500



Sostanza	Parametro	Unità di Misura	Valore Attuale
	Consumo per Ipoclorito di Sodio	t/a	fino a 15.000
	Consumo per Cloruro di Iodio	t/a	fino a 1.000
	Vendite	t/a	fino a 4.000
Soda	Produzione	t/a	77.000
	Consumo per Ipoclorito di Sodio	t/a	fino a 13.000
	Altri consumi interni		circa 1.000
	Consumi Vendita	t/a	fino a 64.000
Idrogeno	Produzione	t/a	1.900
	Consumo per Acido Cloridrico ed Idrogenazioni	m <sup>3</sup> /a	fino a 750
	Vendita	m <sup>3</sup> /a	150
	Esubero	m <sup>3</sup> /a	fino a 1.000

## Selezione del Processo e Verifica Tabellare delle Performances Generali di Impianto

Questo paragrafo è redatto tenendo conto delle indicazioni della Linea Guida alla compilazione dell'istanza AIA riferite all'*Allegato D3*, avendo come termine di paragone i valori numerici indicati nel Bref degli impianti cloro soda. Il paragrafo seguente farà prevalentemente riferimento alle indicazioni della Linea Guida per l'*Allegato D4*.

### Indicazioni BREF

In *Tabella* seguente sono riportati i livelli delle emissioni e dei consumi associati a ciascuna delle tecnologie utilizzate per la produzione di cloro (si veda *pagina 35 paragrafo 3.1* del Bref).

### Emissioni e Consumi per Ciascuna Tecnologia

INPUTS, per tonnellata di cloro prodotto				
	Membrana	Amalgama	Diaframma	
<b>Materiali grezzi</b>				
Sale (NaCl)		1.750 Kg		In teoria 1660 Kg (senza perdite)
Acqua		1 – 2,8 m <sup>3</sup>		solo acqua di processo
Vapore	180 KWh	-	610 KWh	AC, Uso normale, Soda 50 %
Elettricità	2.790 KWh	3.560 KWh	2.970 KWh	AC, in funzione della densità di corrente
<b>Ausiliari di processo</b>				
Mercurio	-	2,6 – 10,9 g	-	
Amianto	-	-	0,1 – 0,3 Kg	
<b>EMISSIONI, per tonnellata di cloro prodotto</b>				
	Membrana	Amalgama	Diaframma	
<b>In aria</b>				
Idrogeno		100 – 1000 g		
Cloro		0 - 16 g		
CO <sub>2</sub>		1,2 – 5 Kg		
Mercurio	-	0,2 – 2,1 g	-	
Amianto	-	-	0,04 mg	
<b>In acqua</b>				
Ossidanti liberi		0,01 – 1,5 Kg		
Clorati		0,14 – 4 Kg		
Bromati		0,22 – 550 g		
Cloruri		4 – 25 Kg		



<b>INPUTS, per tonnellata di cloro prodotto</b>				
HC clorurati	0,03 – 1,16 g			
Solfati	0,3 – 0,7 Kg (sale da vuoto) circa 15 Kg (salgemma)			In funzione della purezza del sale
Metalli	Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, etc			
Mercurio	0,01 – 0,65 g			
Amianto	-	-	≤ 30 mg/l	
<b>Nei rifiuti</b>				
Fanghi da filtrazione salamoia	120 – 775 g (sale da vuoto) circa 30 Kg (salgemma)			
Fanghi da ammorbidimento salamoia	600 g	-	-	
Mercurio	-	0-84 g	-	
Amianto	-	-	90 – 200 g	
<b>PRODOTTI, per tonnellata di cloro prodotto</b>				
	<i>Membrana</i>	<i>Amalgama</i>	<i>Diaframma</i>	
Idrossido di sodio	1128 Kg			NaOH 100% ; carica di NaCl
Idrossido di potassio	1577 Kg			KOH 100% ; carica di KCl
Idrogeno	28 Kg			

### *Impianto Caffaro Chimica*

Nel corso del 2002, Caffaro Chimica ha avviato l'iter autorizzativo per la conversione dell'attuale impianto a celle a mercurio in un impianto a celle a membrana, ottenendo l'autorizzazione nel corso del 2005. Nel frattempo Caffaro Chimica ha terminato la progettazione dell'impianto stesso sino al livello di ingegneria di dettaglio, avviato ed ottenuto la procedura per la restituzione agli usi legittimi del suolo su cui era prevista la realizzazione dell'impianto, ed avviato la formazione del personale tenendo conto delle nuove esigenze di impianto.

A seguito delle mutate condizioni del mercato internazionale e dei diversi assetti societari intervenuti tra la richiesta di autorizzazione (risalente all'11 Dicembre 2002) ed il suo ottenimento (il 31 Gennaio 2005, periodo nel quale si sono succedute due diverse Commissioni VIA), l'investimento necessario alla conversione, complessivamente dell'ordine di circa 50 milioni di Euro, non è stato più possibile. La nuova strategia aziendale di Caffaro Chimica è quindi necessariamente mutata verso un programma che prevede interventi di miglioramento dell'impianto esistente, che pur richiedendo investimenti complessivi non trascurabili, possono essere gestiti in tempi diversi ed in modo maggiormente diluito, e non richiedono l'interruzione delle attività produttive in essere.

Inoltre Caffaro Chimica prevede di realizzare, in futuro, la produzione di metilato di sodio, catalizzatore per la produzione di biocarburanti. Il metilato di sodio può essere prodotto con almeno due processi chimici diversi ma l'unico che ha raggiunto una maturità industriale prevede come materia prima l'amalgama sodio-mercurio che si genera negli impianti cloro soda a celle a mercurio. Caffaro, che rimane tra i pochi esercenti di impianti cloro soda a celle a mercurio in Italia ed Europa, intende cogliere l'occasione commerciale offerta da un mercato crescente del metilato, assicurando una adeguata fornitura interna dell'industria europea dei biocarburanti.



Nei paragrafi seguenti di questa scheda sono quindi indicate le azioni di miglioramento già eseguite e quelle in progetto, al fine di rendere sostenibile la continuazione dell'esercizio dell'impianto.

In questo paragrafo è fornito un primo inquadramento dell'impianto, basato sui confronti tra le performances dell'impianto Caffaro e le performances medie degli impianti europei indicati in tabella precedente, rimandando (quando necessario) ai successivi paragrafi per un confronto di maggiore dettaglio inerente gli aspetti critici e trattati nel Capitolo del *Bref* inerente le BAT.

**Consumo specifico di sale:** il consumo specifico, al 2007, è leggermente inferiore a quello medio indicato in tabella, e pari a 1,74 kg di sale per kg di cloro prodotto. Le azioni di miglioramento recentemente introdotte nella gestione del processo e i miglioramenti impiantistici hanno condotto ad una netta riduzione del consumo specifico che nel 2001 era pari a circa 1,87 kg di sale per kg di cloro.

**Consumo specifico di energia elettrica:** il consumo di energia ai soli fini dell'elettrolisi era di 3,52 kWh/kg di cloro al 2001 ed è salito a 3,81 kWh/kg di cloro nel 2007. Il fenomeno è connesso a:

- aumento delle perdite di efficienza sulle connessioni elettriche all'esterno delle celle;
- aumento delle perdite di efficienza connesse ad un rallentamento del programma di sostituzione degli anodi. La sostituzione degli anodi è stata infatti riprogrammata facendola coincidere, per ogni singola cella, con la manutenzione straordinaria delle celle stesse (sostituzione delle testate, si veda oltre); obiettivo della riprogrammazione è ridurre il numero delle interruzioni di produzione e delle aperture delle celle.

Il valore iniziale era comunque superiore a quanto ritenuto BAT per gli impianti in genere e, in accordo al *Bref*, questo può determinare un aumento delle emissioni di mercurio (a causa dello sviluppo di maggior calore disperso). Caffaro Chimica per motivi sia ambientali che legati al costo dell'energia sta quindi adottando i progetti successivamente descritti in dettaglio (si veda lo specifico paragrafo dedicato ai consumi energetici) e che sono attesi riportare il consumo all'interno dei valori di riferimento ritenuti BAT.

**Consumo specifico di acqua di processo:** il consumo specifico reale (al netto delle quantità di acqua trasferite ad altre unità produttive) è di 1,8 kg di acqua per kg di cloro, allineato alle prestazioni medie degli altri impianti descritti in tabella precedente. Se non si considera il contenuto di acqua presente nella soluzione di acido cloridrico (che non può essere contabilizzato come vero consumo di impianto, essendo l'acqua un componente essenziale della produzione), il consumo specifico diviene di soli 1,11 kg di acqua per kg di cloro.

**Consumo specifico di vapore:** il consumo di vapore per le utilities al 2001 era di 0,59 kg per kg di cloro; nel 2007 il valore medio è stato di 0,31 kg per kg, pari a 185 kWh per kg di cloro. Le citate azioni di miglioramento recentemente introdotte nella gestione del processo e i miglioramenti impiantistici hanno condotto ad una riduzione dei consumi



di vapore per la vaporizzazioni del cloro liquido e il riscaldamento invernale della salamoia.

**Rilasci nelle acque:** i rilasci di mercurio sono separatamente commentati, in un paragrafo successivo. I rilasci di solfati non costituiscono un rilevante problema ambientale dato che il destino finale delle acque di scarico (dopo loro trattamento presso l'impianto consortile di depurazione) è il mare (all'interno del quale i solfati sono ampiamente presenti) e non un corpo idrico di acqua dolce. Caffaro Chimica, indipendentemente dal destino finale delle acque, assicura il rispetto del limite di emissione al punto di rilascio delle proprie acque verso il sistema fognario.

Le acque meteoriche del parco sale sono interamente trattenute e sono assorbite nel sale.

**Emissioni di cloro:** le emissioni di cloro dai camini dell'intero reparto cloro soda è inferiore a grammo per tonnellata di cloro prodotto: le emissioni di questa sostanza sono quindi inferiori alle performances medie riportate in tabella precedente. La concentrazione effettiva di cloro nella corrente in uscita dalla torre deve risultare, in base al documento UE sulle Migliori Tecnologie Disponibili, inferiore a 3 mg/Nm<sup>3</sup> in caso di normale esercizio. Le misure condotte nel corso del 2006 al punto di emissione principale (E57.02) hanno rilevato una media inferiore: 0,2 mg/Nm<sup>3</sup>. Il valore limite autorizzato è 5 mg/Nm<sup>3</sup>.

**Emissioni di mercurio:** Il bilancio del mercurio, relativo all'anno 2006, è riportato in *Allegato A26*. Si ricorda che il bilancio del mercurio è basato su una procedura di calcolo standard indicata dai produttori di cloro (Eurochlor), diversa da quella richiesta dalla normativa inerente le emissioni in atmosfera; conseguentemente i valori calcolati con il metodo UNICHIM richiesto dalla normativa vigente e utilizzato da parte terza (professor Giugliano, si veda Quadro B8) sono diversi (e nel caso specifico inferiori) a quelli calcolati nell'ambito del bilancio del mercurio. Nel seguito le differenze tra valori derivanti da bilancio e aventi valore legale sono enfatizzate e commentate.

Secondo calcoli condotti nell'ambito del bilancio del mercurio, le emissioni di questo elemento in aria da punti di emissione convogliati (E55.05 più altre di impianto) risultano inferiori a 0,12 g Hg per tonnellata di cloro producibile; le emissioni complessive da sorgenti convogliate e da sorgenti diffuse (aerazione sala celle) sono pari, secondo procedura di calcolo del bilancio del mercurio, a circa 2,2 g per tonnellata di cloro producibile. Il valore calcolato secondo procedure UNICHIM come richieste dalla normativa, ed effettuate da parte terza (prof. Giugliano, si veda Quadro B8), è di 1,81 g per tonnellata di cloro producibile.

Le emissioni di mercurio nei prodotti ammontano a 0,247 g per tonnellata di cloro producibile; a questo parametro non corrisponde un valore di riferimento e sarà quindi considerato solamente come parte delle emissioni totali.

Le emissioni di mercurio in acqua sono attorno a 0,007 g per tonnellata di cloro producibile e sostanzialmente coincidenti con quelle ritenute conformi all'utilizzo delle



BAT (da 0,004 a 0,055 g, si veda *pagina 111 Capitolo 5 del Bref*). Su questo aspetto Caffaro Chimica intende quindi mantenere in esercizio e sotto stretto controllo i presidi attuali.

Sintetizzando, il valore delle emissioni totali in aria, acqua e prodotti (riferito alla sola soda) è superiore a quello che può essere considerato di riferimento in merito alle migliori tecnologie disponibili (uguale a 0,5 g di mercurio per tonnellata di cloro producibile), ma ciò è dovuto ad un solo parametro disallineato: le sole emissioni in atmosfera e, tra queste, le sole emissioni dall'aerazione della sala celle. Caffaro Chimica ha quindi già intrapreso e intende perseguire un piano di miglioramento delle emissioni dalle celle, successivamente descritto.

**Rilasci di mercurio nei rifiuti:** Il mercurio presente nei rifiuti (già avviati a smaltimento od in attesa di classificazione) è di 29,235 g per tonnellata di cloro producibile (al termine del 2006) che rappresenta un buon valore, confrontato con il massimo registrato a livello europeo, superiore a 80 g per tonnellata di cloro producibile (tuttavia, nel ponderare questo valore occorre considerare che le eventuali operazioni di manutenzione o modifica di impianto possono determinare significative emissioni di picco).

### **Conclusioni**

L'analisi tabellare delle performances ambientali dell'impianto Caffaro Chimica ha evidenziato che le emissioni di mercurio nelle acque e nei rifiuti sono conformi alle BAT e che unico punto critico dell'impianto sono le emissioni diffuse di mercurio dalla sala celle. Il fattore sui cui occorre agire per la riduzione delle emissioni diffuse è il rilascio dalle celle.

Nel paragrafo seguente sono affrontati gli aspetti impiantistici e le azioni di miglioramento intraprese e di futura attuazione.

### **Aspetti Specifici e Confronto diretto con le BAT**

Questo paragrafo è redatto tenendo conto delle indicazioni della Linea Guida alla compilazione dell'istanza AIA riferite all'*Allegato D4*. Sono singolarmente analizzati gli aspetti maggiormente rilevanti.



**Presenza di una Unità di Assorbimento/Distruzione del Cloro****Indicazioni BREF**

L'unità deve essere progettata per assorbire tutta la produzione di cloro nell'evenienza di una anomalia di processo, fino alla fermata dell'impianto, in maniera tale da prevenire l'emissione di cloro in aria.

Il modo più comune per distruggere il cloro è di farlo assorbire in soda caustica diluita per produrre ipoclorito di sodio. I sistemi di assorbimento che si servono di colonne impaccate sono da preferire agli eiettori venturi, dal momento che continuano a funzionare anche in caso di interruzione della fornitura di energia elettrica, sfruttando la carica di soda proveniente da serbatoi a gravità. La concentrazione della soda non dovrebbe essere superiore al 22% per evitare formazione di Sali, con conseguente possibilità di blocco dell'impianto.

Dal momento che il dimensionamento dell'unità è determinante nello stabilire la capacità dell'unità stessa di evitare importanti rilasci di cloro gas in atmosfera, il progetto dell'unità deve specificare chiaramente :

- la massima quantità di cloro assorbibile;
- la composizione dell'effluente in ingresso;
- il flusso massimo istantaneo;
- la quantità e fornitura di soda;
- la capacità massima di stoccaggio dell'ipoclorito.

E' inoltre essenziale la presenza di un sistema di allarme che evidenzi tempestivamente eventuali anomalie al sistema di ventilazione , nonché la temperatura della soluzione di assorbimento, al fine di reazione secondarie di formazione di clorati.

Se l'ipoclorito non può essere venduto, deve essere trattato prima dello scarico. Sono disponibili diverse tecnologie per trattare l'ipoclorito senza generare effetti incrociati di particolare importanza, in particolare processi catalitici.

L'unità deve quindi essere progettata in maniera da portare, nel peggiore scenario possibile, il contenuto totale di cloro gas nell'effluente emesso, sotto i 5 mg/Nm<sup>3</sup>.

Tutti gli effluenti gassosi potenzialmente contaminati da cloro devono essere reindirizzati a questa unità.

Il livello di cloro totale negli effluenti, associato alle BAT nelle normali condizioni di esercizio è minore di 1 mg/Nm<sup>3</sup> in caso di liquefazione parziale e di 3 mg/Nm<sup>3</sup> in caso di liquefazione totale.

**Impianto Caffaro Chimica**

L'impianto è dotato di 5 colonne per la produzione di ipoclorito derivante da flussi fatali di cloro (trattamento delle correnti di aria potenzialmente contenenti cloro) e da flussi specifici dedicati alla produzione. Tutto l'ipoclorito prodotto in condizioni di normale esercizio è conforme alle specifiche di vendita e quindi l'impianto di abbattimento non



*Caffaro*

*Istanza AIA – Torviscosa (UD)*

produce rifiuti né correnti di ipoclorito nelle acque. I gas in uscita dal sistema di 5 torri convogliato in una torre finale che raccoglie, oltre alle citate 5 correnti, anche il collettore delle PSV e dischi di rottura dell'evaporatore del cloro liquido, le aspirazione dalla cabina di carico delle cisterne e bombole ed il collettore del cloro gas che può raccogliere il cloro presente nelle celle in caso di allarme per alta pressione (basa depressione). In caso di emergenze in sala celle, a seconda delle situazioni, il cloro può quindi giungere alla torre finale di abbattimento sia previo passaggio nelle 5 torri di produzione dell'ipoclorito sia tramite il collettore di emergenza del cloro. In ogni caso, la torre è in grado di abbattere tutto il cloro in arrivo ammettendo la continuazione ininterrotta della produzione in sala celle, al massimo valore di progetto, per 15 minuti. Ovviamente, in caso di emergenza, la produzione è comunque immediatamente interrotta, interrompendo la corrente di elettrolisi. Solo in caso di emergenza, l'ipoclorito prodotto è fuori specifica e non può essere venduto ma utilizzato in impianto per il trattamento della salamoia o, se in eccesso rispetto alle esigenze di trattamento, smaltito come rifiuto (a causa di eccesso di cloro e mercurio).

La modalità di funzionamento della torre finale di abbattimento è il seguente: la torre normalmente ricircola una soluzione di soda al 4%. In caso di emergenza, viene automaticamente alimentata una soluzione al 22% contenuta in serbatoio sempre disponibile, in grado di abbattere tutta la produzione di sala celle per 15 minuti. Il serbatoio di polmonazione della soluzione al 4% è in grado di contenere la soluzione normalmente presente, quella in arrivo dal serbatoio con soluzione al 22% e l'eccesso di volume che si determina a causa della presenza di cloro gassoso in soluzione e derivante dalla clorurazione. Un ulteriore serbatoio è comunque disponibile vuoto.

Le concentrazioni medie al punto di emissione di coda dei sistemi di abbattimento (E55.05) è di 0,2 mg/Nm<sup>3</sup>, ben inferiore al valore di 3 mg/Nm<sup>3</sup> indicato come BAT.

### **Minimizzazione del Consumo e dello Scarico di Acido Solforico**

#### ***Indicazioni BREF***

Acido solforico concentrato (92÷98%) è utilizzato per la disidratazione del cloro, in quantità fino a 20 kg per tonnellata di cloro prodotto. L'acido "spento" è in genere un rifiuto o in ogni caso richiede un trattamento prima di essere riutilizzato nel processo.

Per ridurre lo scarico e il consumo di acido solforico sono disponibili diverse opzioni:

- riconcentrazione on-site tramite evaporatori a ciclo chiuso, dove l'acido spento viene riconcentrato tramite riscaldamento indiretto con vapore;
- utilizzo dell'acido solforico spento per il controllo del pH nei sistemi di trattamento acque;
- vendita dell'acido solforico spento ad utilizzatori che ne abbiano bisogno in forma non concentrata;
- conferimento ad un impianto esterno per la riconcentrazione.

Se l'acido viene riconcentrato on-site, il consumo può essere ridotto a 0,1 Kg per tonnellata di cloro prodotto.



**Impianto Caffaro Chimica**

L'acido solforico utilizzato da Caffaro Chimica è rinviato al produttore che ne effettua la riconcentrazione o la vendita a diluizione maggiore. La concentrazione dell'acido inviato a riciclo è del 70%.

**Minimizzazione dello Scarico di Ossidanti Liberi in Acqua****Indicazioni BREF**

Gli impianti di produzione di cloro-alcali possono scaricare in acqua ossidanti liberi, definiti, secondo le metodologie di analisi comunemente utilizzate, come la somma dei seguenti composti:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{BrO}_2^-$  e  $\text{NH}_x\text{Br}_y$ . Tutti gli effluenti liquidi che sono stati in contatto con cloro e bromo possono contenere ossidanti liberi, nella fattispecie :

- lo spurgo dal circuito salamoia;
- il condensato dal raffreddamento del cloro gas;
- l'ipoclorito di sodio prodotto dall'unità di assorbimento del cloro.

Gli ossidanti liberi possono essere distrutti principalmente con tre metodi :

- riduzione chimica;
- riduzione catalitica;
- decomposizione termica.

La riduzione chimica avviene mediante l'aggiunta di agenti riducenti quali  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  o  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  che riducono cloro e ipoclorito a cloruri. Per contro si forma una varietà di ossoanioni dello zolfo, principalmente solfati. Se la concentrazione di ossidanti in ingresso è bassa si può utilizzare acqua ossigenata, utilizzabile anche come trattamento finale per ridurre il cloro libero eventualmente ancora presente. Negli effluenti a valle del trattamento, contenenti un eccesso di agenti riducenti, è riscontrabile un elevato carico di COD.

L'efficienza del trattamento è strettamente legata alla tipologia di riducente utilizzato e alla sua quantità; si sono osservate efficienze fino al 95%.

I livelli di emissioni di ossidanti liberi in acqua associati alle BAT sono minori di 10 mg/l. Nella scelta del metodo dovrebbe comunque essere considerato l'impatto globale del sistema di distruzione.

**Impianto Caffaro Chimica**

Caffaro Chimica non dispone di un proprio impianto specifico per trattare questa tipologia di inquinante, ma le acque a valle del sistema di trattamento di impianto vengono convogliate ad un impianto di trattamento consortile dotato di vasche di ossidazione per ridurre il BOD/COD derivante da altre correnti, che inevitabilmente, per reazioni interne, comportano anche la riduzione degli ossidanti liberi eventualmente trasferiti da Caffaro.

**Uso di Processi di Liquefazione e Purificazione per Tetracloruro di Carbonio****Indicazioni BREF**

Il Tetracloruro di carbonio ( $\text{CCl}_4$ ) è ancora utilizzato in diversi impianti per la rimozione dell' $\text{NCl}_3$  e per l'assorbimento dei gas di coda. Sono tuttavia applicabili agli impianti



esistenti alternative che non ne prevedono l'uso, in ottemperanza alle misure disposte dal Protocollo di Montreal per il contenimento dell'uso di sostanze lesive dello strato di Ozono.

Se il cloro può essere usato direttamente senza liquefazione, può non essere necessario rimuovere l' $\text{NCl}_3$ , dal momento che la sua pericolosità deriva dall'aumento di concentrazione dovuto alla liquefazione. Una misura preventiva per evitare l'accumulo di  $\text{NCl}_3$  può essere quella di acquistare sale con basso tenore di ione ammonio (presente talvolta anche in forma di ferrocianuro come anti-impaccante) o di purificare la salamoia per rimuovere l'ammonio (per esempio mediante clorurazione a pH superiore a 8,5 o per trattamento con ipoclorito).

Le BAT per la rimozione dell' $\text{NCl}_3$  senza l'uso del  $\text{CCl}_4$  includono :

- assorbimento con filtri a carboni attivi; questa tecnica riduce anche il contenuto nell'effluente di altre impurità, quali composti organici. L' $\text{NCl}_3$  si decompone in azoto e cloro;
- irraggiamento con ultra-violetti;
- metalli ad alte temperature, quali leghe a base di rame portate a temperature di 80÷100 °C, che decompongono l' $\text{NCl}_3$ ;
- eliminazione per reazione chimica, mediante processi diversi, quali l'assorbimento in soda caustica del cloro contenente  $\text{NCl}_3$ .

### *Impianto Caffaro Chimica*

L'impianto cloruro soda di Caffaro Chimica non possiede un sistema di rimozione del tricloruro di azoto, in quanto per il controllo della sua concentrazione sono adottate altre misure tali da garantire un idoneo livello di sicurezza. Si premette che:

- il controllo della concentrazione di tricloruro di azoto è legato a soli aspetti di sicurezza ed è quindi un aspetto ampiamente indagato nel corso dell'istruttoria condotta dalle Autorità competenti nel contesto delle attività previste dal D.Lgs 334/99 per la riduzione del rischio industriale;
- la quantità di cloro utilizzato per riempimenti cisterne o bombole (attività che possono determinare un incremento di rischio) sono minimali: lo stabilimento Caffaro produce cloro prevalentemente per usi interni (produzione di acido cloridrico, cloroparaffine, cloruro di iodio), direttamente connessi all'impianto cloro soda via piping.

Le modalità di gestione di questo aspetto sono quindi le seguenti:

- controllo della nave dedicata al trasporto di sale: prima di ogni accettazione del carico, vengono verificati gli ultimi tre carichi di prodotti sfusi nelle stive della nave e la nave proposta dall'armatore è esclusa nel caso che questi comprendano sali ammoniacali o metalli (importanti anche per altri motivi indagati in altra parte di questo documento);
- controllo della concentrazione di sali ammoniacali nella salamoia, effettuata in impianto ogni due ore, e aggiunta continua di ipoclorito dosato sulla base della concentrazioni misurata. Ogni due giorni, o in caso di necessità, ogni giorno, le analisi vengono confermate mediante analisi in laboratorio;



- verifica settimanale della concentrazione del tricloruro di azoto nel cloro gassoso, prima della sua liquefazione.

Il cloro liquido, gassificato per l'invio al reparto cloroparaffine, viene drenato dall'evaporatore dal basso, rimuovendo quindi in continua le eventuali tracce di tricloruro di azoto che dovessero accumularsi nella parte liquida. Il liquido viene analizzato mensilmente ed ad ogni fermata. I limiti di concentrazione accettata sono di 2 ppm sul cloro gassoso e 7 ppm sul cloro liquido presente nell'evaporatore.

## Gestione dell'Idrogeno

### Indicazioni BREF

L'idrogeno viene prodotto nel rapporto fisso di 28 Kg per tonnellata di cloro prodotto, concentrato fino al 99.9% in volume. Normalmente viene raffreddato per rimuovere i vapori d'acqua, l'idrossido di sodio e il sale. L'idrogeno separato deve essere trattato per rimuovere il mercurio. Per fare ciò si applicano due stadi consecutivi di raffreddamento per condensare il mercurio e reinserirlo nel circuito. Tutte le apparecchiature elettriche nell'area di compressione dell'idrogeno devono essere "intrinsecamente sicure", cioè non devono produrre scintille, possibili inneschi per esplosioni. Il sistema in genere è dotato di una valvola di sicurezza per sfogare in atmosfera eventuali sovrappressioni. L'idrogeno è usato per la produzione di energia on-site, bruciato come combustibile, oppure venduto a terzi.

La concentrazione di mercurio all'equilibrio nell'idrogeno dipende dalla temperatura e dalla pressione. L'effluente di idrogeno che esce dal disamalgamatore è quasi saturo di vapori di mercurio (fino a 400 mg/m<sup>3</sup>) e a 90 – 130 °C. La quasi totalità del mercurio è condensata mediante raffreddamento e raccolta in uno o più passaggi, seguita successivamente da un adsorbimento con carboni attivi impregnati con zolfo o iodio.

### Impianto Caffaro Chimica

Sino a maggio 2007 l'idrogeno era utilizzato come combustibile nella centrale termica Caffaro. Attualmente l'idrogeno è solo parzialmente utilizzato (per le attività di idrogenazione condotte da Caffaro e per vendita, dopo imbombolamento). Le attività di imbombolamento sono condotte da Caffaro mentre la vendita e commercializzazione avviene da parte di terzi. La parte rimanente di idrogeno non è attualmente utilizzata in quanto la centrale termica è stata dismessa e non sono ancora attive le possibili alternative di utilizzo che consistono in:

- utilizzo in caldaia alimentata a gas naturale ed idrogeno, per la produzione di vapore, di cui in questa stessa istanza AIA si richiede autorizzazione (si veda la Sezione C di istanza);
- utilizzo come sostanza chimica nelle idrogenazioni condotte da Caffaro e da terzi, a cui l'idrogeno potrà essere avviato. E' in fase di autorizzazione un impianto per la produzione di prodotti idrogenati da parte di Aussachem, una società che andrà ad insediarsi nel sito di Torviscosa, le cui interazioni con le attività di Caffaro Chimica sono analizzate nella sezione C di questa istanza.



*Caffaro*

*Istanza AIA – Torviscosa (UD)*

Prima di ogni utilizzo, l'idrogeno è trattato come previsto nel Bref, ovvero mediante raffreddamento e successivo passaggio in carboni attivi con zolfo addizionato. Il filtro è sostituito ogni due anni (senza rigenerazioni intermedie), sebbene il periodo di progetto sia di oltre 3 anni. La concentrazione residua di mercurio, è di 0,005 mg/m<sup>3</sup> nell'idrogeno. Il filtro è smaltito come rifiuto, tal quale.

### **Minimizzazione delle Perdite di Mercurio in Acqua**

#### ***Indicazioni Bref***

I reflui liquidi di impianto contenenti mercurio derivano principalmente da:

- Processo: spurgo dalla purificazione della salamoia; condensato ed effluente di lavaggio dal trattamento del cloro; essiccamento dell'idrogeno; filtrato del circuito soda caustica; perdite di salamoia ed eluato dalle resine a scambio ionico della sezione trattamento acque;
- Acque di lavaggio dalle operazioni di pulizia delle celle;
- Acqua di risciacquo dalla sala celle: pulizia dei pavimenti, serbatoi, tubazioni e apparecchiature dismesse.

Molti di questi effluenti possono essere riciclati all'interno del processo, tranne la bleed dalla purificazione della salamoia e l'acqua di risciacquo che necessitano di un trattamento prima di essere avviate a discarica.

Anche le acque meteoriche, venendo a contatto con superfici su cui si può essere depositato mercurio, possono esserne contaminate.

In un impianto integrato i livelli di mercurio nelle acque reflue possono variare notevolmente, in funzione della presenza di una unità di depurazione dedicata o centralizzata e del particolare layout del sistema di depurazione. Il livello di mercurio deve comunque essere costantemente monitorato.

#### ***Impianto Caffaro Chimica***

Il sistema di trattamento, dedicato e che raccoglie anche le acque di lavaggio e meteoriche, è ampiamente descritto all'interno dell'Allegato B18. Il sistema di raccolta delle acque è tale da captare tutte le acque potenzialmente inquinate da mercurio. Tali acque, a valle del sistema di raccolta, sono inviate alla sezione di trattamento che garantisce un tenore residuo di mercurio nella corrente finale al di sotto dei valori ritenuto BAT.

### **Rimozione del Mercurio dalla Soda Caustica**

#### ***Indicazioni Bref***

La soda al 50% che lascia la sala celle contiene mercurio metallico, in genere in misura di 2,5÷25 mg/l, in funzione del tipo di disamalgamatore e della temperatura. La tecnologia più utilizzata per rimuovere il mercurio dalla soda consiste in una filtrazione su carboni attivi. Il livello di mercurio residuo garantito nella soda al 50%, se il livello in ingresso è compreso tra 5 e 20 ppm, è di 0,05 ppm.



**Impianto Caffaro Chimica**

Nell'impianto la soda è filtrata su cartucce ceramiche e la concentrazione residua di mercurio è inferiore a 0,1 mg/kg.

**Trattamento dei Rifiuti Contenenti Mercurio: Fanghi dalla Salamoia****Indicazioni Bref**

Il mercurio residuo in questi fanghi è quello solubilizzato dall'eccesso di cloro nella salamoia non dechlorata e presente in quantità ridotta nell'acqua rimasta intrappolata nei fanghi derivanti dalla purificazione della salamoia. La sua rimozione prima dello smaltimento finale del fango può avvenire tramite risolubilizzazione tramite lavaggio con ipoclorito e riciclo nel circuito salamoia, oppure tramite distillazione dei fanghi in autoclave, generalmente dopo trattamento con Na<sub>2</sub>S e precipitazione come solfuro.

**Impianto Caffaro Chimica**

Caffaro Chimica effettua il trattamento con ipoclorito, riciclando il mercurio.

**Trattamento dei Rifiuti Contenenti Mercurio: Rifiuti solidi****Indicazioni Bref**

I rifiuti solidi possono essere trattati con sistemi meccanici (spazzolamento, trattamento con ultra-suoni, pulitura a vuoto per gli acciai contaminati in superficie), fisici (trattamenti termici o criogenici), ad acqua (lavaggio con getti ad alta pressione), chimici (reazione con ipoclorito o salamoia clorata, da riciclare).

La distillazione in speciali unità, nelle quali il mercurio deve trovarsi in forma metallica, consente di portare il contenuto di mercurio a valori inferiori a 50 mg/Kg di rifiuto solido trattato; gli effluenti gassosi che derivano da questa operazione devono tuttavia essere trattati, ad esempio con filtri a carboni attivi, prima dello scarico in atmosfera. Il rifiuto solido, a seguito della distillazione, può essere avviato a discarica.

A monte di un eventuale smaltimento finale, i rifiuti contenenti mercurio necessitano di un processo di stabilizzazione per rendere il mercurio meno solubile e meno suscettibile di essere dilavato all'interno del sito di smaltimento. Per fare questo i rifiuti possono essere trattati con solfuri o composti solforati per trasformare il mercurio in forme altamente insolubili, o stabilizzati fisicamente tramite inertizzazione in matrici cementizie.

**Impianto Caffaro Chimica**

Al momento attuale Caffaro Chimica effettua direttamente il lavaggio profondo e la bonifica con sistemi chimici. Un trattamento finale mediante distillazione o stabilizzazione può essere attivata mediante fornitori, quando necessaria.

**Recupero del mercurio****Indicazioni Bref**

Dopo il trattamento il mercurio può essere recuperato e riutilizzato. Il recupero è possibile da:

- fanghi di trattamento della soda;
- idrogeno dal disamalgamatore;
- fanghi di trattamento acque;



- unità di distillazione del mercurio;
- area di movimentazione delle parti contaminate.

### ***Impianto Caffaro Chimica***

Caffaro Chimica effettua (tramite terzi) il trattamento dei fanghi che sono sottoposti a distillazione. Il mercurio è recuperato da Caffaro Chimica. Anche il mercurio derivante dai trattamenti dell'idrogeno e delle amalgame è recuperato (tramite terzi).

### **Utilizzo di Sistemi di Gestione della Sicurezza**

#### ***Indicazioni BREF e misure adottate da parte di Caffaro Chimica***

Le BAT per la produzione di cloro alcali include l'utilizzo di sistemi di gestione atti a ridurre quanto più possibile i rischi ambientali e di salute e sicurezza. Tutte le misure applicate hanno quindi lo scopo di ridurre il rischio associato all'esercizio dell'impianto, incluse, oltre alla fase di produzione, le fasi di stoccaggio e carico/scarico di prodotti e materie prime.

#### ***Misure nell'area di Carico indicate nel BREF***

Nella fase di trasferimento del cloro liquido dalla cisterna mobile all'impianto e viceversa, il punto debole è il collegamento tra l'impianto e la cisterna mobile.

Sono numerose le misure attuabili per ridurre i rischi associati a questa fase, e per una più rapida verifica dei punti critici associati a queste operazioni si veda la Tabella seguente.



**Possibili sistemi di prevenzione e correzione e/o d'emergenza per evitare incidenti in area di carico/scarico**

<b>Pericoli in Area di carico</b>	<b>Misure preventive Indicate nel Bref</b>	<b>Misure Preventive Adottate da Caffaro Chimica</b>	<b>Misure Correttive o d'Emergenza Indicate nel Bref</b>	<b>Misure Correttive o d'Emergenza Adottate da Caffaro Chimica</b>
Sovrariempimento del serbatoio	Protezione del veicolo di trasporto da sovrariempimenti: dovrebbe essere installato un doppio sistema di pesatura attivato da due operatori differenti.	Vi sono due sistemi di pesatura indipendenti e in continuo (stoccaggio e cisterna) gestiti due operatori diversi.	- Sistema d'allarme per anomalie nelle operazioni di carico. - Shut-down automatico della pompa. - Sensori per il cloro collegati al sistema d'allarme nella sala controllo. - Valvole di chiusura controllate in remoto. - Procedure d'emergenza. - Doppio sistema di controllo della pompa di alimentazione.	Vi è un sistema di allarme sulla valvola di carico. Non vi sono pompe di carico (il trasferimento avviene per differenza di pressione della fase gas). Vi sono sensori di controllo con segnale in sala controllo. Le valvole di chiusura possono essere controllate anche in remoto. Sono state redatte procedure di emergenza.
Sovrapressione del serbatoio durante il riempimento	Sistemi di rimozione dei gas inerti e della fase gas.	Lo sfiato del serbatoio avviato all'impianti di abbattimento e produzione dell'ipoclorito di sodio.		
Corrosione dovuta alla reazione cloro/acqua	- Controllo della tara del veicolo. - Sistema di controllo dell'umidità e di evitamento di possibili reflussi.	La verifica della tara è effettuata nell'ambito del rinnovo dell'omologazione del recipiente in pressione. la certificazione del vessel. Per le bonifiche di impianto viene utilizzata aria deumidificata. Per i trasferimenti, azoto secco.	- Analisi dell'umidità nel cloro e nel gas di riempimento, con allarme - Sorveglianza da parte degli operatori sulla presenza di cloruro ferrico nelle valvole - Allarme di malfunzionamento nel sistema di aspirazione dei gas diretti ad abbattimento	Viene effettuato un controllo in continuo dell'umidità del cloro, con relativo sistema di allarme. Il piano manutentivo di verifica delle valvole e la check list di verifica prima di dare avvio alle operazioni di carico prevedono la verifica dello stato di corrosione delle valvole. Eventuali anomalie nel circuito gas diretti ad abbattimento sono segnalate da un sensore di temperatura, che rivela la eventuale presenza di cloro liquido.
Incendi dovuti alla reazione ferro/cloro	- Uso di materiali appropriati - Eliminazione di "aree calde di lavoro". - Nessuna presenza di liquidi o solidi infiammabili nei dintorni dell'area di carico.	I materiali utilizzati sono quelli individuati da apposita specifica. Le procedure in atto prevedono che nella cabina di carico non possano essere presenti materiali stoccati o depositati o lavorazioni a caldo.		

Pericoli in Area di carico	Misure preventive Indicate nel Bref	Misure Preventive Adottate da Caffaro Chimica	Misure Correttive o d'Emergenza Indicate nel Bref	Misure Correttive o d'Emergenza Adottate da Caffaro Chimica
Incendio dovuto alla presenza di contaminanti	- Proibizione dell'uso di idrocarburi, grassi e solventi. - Uso di compressori oil-free nei sistemi di gas di riempimento.	I compressori del cloro hanno cuscinetti e tenute in bagno di acido solforico, senza necessità di lubrificanti oleosi. I lubrificanti utilizzati in altri macchinari sono conformi a specifiche idonee al loro utilizzo in essi.		
Corrosione interna	- Analisi dell'umidità nel cloro e nel gas di riempimento con allarme - Sorveglianza da parte degli operatori sulla presenza di cloruro ferrico nelle valvole	Viene effettuato un controllo in continuo dell'umidità del cloro, con relativo sistema di allarme. Il piano manutentivo di verifica delle valvole e la check list di verifica prima di dare avvio alle operazioni di carico prevedono la verifica dello stato di corrosione delle valvole.		
Collisione con altre cisterne (su rotaia e/o strada)	- Frenatura del veicolo di trasporto e blocco della strada e/o rotaia durante il carico. - Prevenzione dell'instabilità dei veicoli che entrano nell'area di riempimento.	Le cisterne sono movimentate da conduttore patentato e sono dotate di freno di emergenza. I binari sono al piano campagna e non in rilevato, senza alcun problema di instabilità.	Valvole di chiusura d'emergenza azionata tramite pulsante dedicato.	Esistente.
Rottura della tubazione di riempimento.	- Contenimento della zona di carico. - Uso di bracci snodabili o di tubi flessibili appositi per il trasferimento del cloro. - Procedure di manutenzione e ispezione.	La cabina di carico è mantenuta in depressione dal sistema di aspirazione, connesso all'abbattimento delle emissioni. Sono utilizzati materiali e connessioni specifiche per il cloro e sono adottate procedure di manutenzione e ispezione.	- Valvole di chiusura d'emergenza - Raccolta del cloro gas disperso dal veicolo di trasporto all'unità di distruzione del cloro.	Vi sono idonee valvole di chiusura di emergenza. La cabina di carico è mantenuta in depressione dal sistema di aspirazione, connesso all'abbattimento delle emissioni.
Altro: - Cloro liquido nel sistema di ventilazione. - Riflusso di cloro gas nel	- Procedure di controllo sul sistema di fornitura del cloro gas per evitare sovrappressioni dovute al riscaldamento.	Queste prescrizioni si applica ad una modalità di carico (gas di spinta costituito dal cloro gas) non più utilizzata a	- Sensore di cloro liquido nel sistema di ventilazione - Incremento della velocità di ventilazione e drenaggio del liquido verso serbatoi ventilati - Allarmi di alta e bassa pressione nel sistema del gas di	Vi è un sensore di temperatura, sensibile alla presenza di cloro liquido. Le altre prescrizioni si applica ad una modalità di carico (gas di spinta

<b>Pericoli in Area di carico</b>	<b>Misure preventive Indicate nel Bref</b>	<b>Misure Preventive Adottate da Caffaro Chimica</b>	<b>Misure Correttive o d’Emergenza Indicate nel Bref</b>	<b>Misure Correttive o d’Emergenza Adottate da Caffaro Chimica</b>
sistema di gas di riempimento.	- Evitamento della possibilità di inversione sulla connessione tra la fase liquida e la fase gassosa.	Torviscosa.	polmonazione - Sensore di presenza di cloro nel gas di polmonazione e controllo differenziale di pressione	costituito dal cloro gas) non più utilizzata a Torviscosa.

*Area di Stoccaggio*

Alcune tra le misure adottabili nell'area di stoccaggio per ridurre il rischio sono:

- un sistema di individuazione della perdita e di rapido isolamento della sorgente della stessa;
- disponibilità di almeno un serbatoio vuoto di capacità sufficiente a sostenere la produzione in casi di rottura o anomalia del serbatoio di stoccaggio principale;
- limitazione della quantità totale di cloro simultaneamente presente nel sistema a quella strettamente necessaria (semplificazione del layout di impianto e riduzione del numero di valvole, tubi e connessioni);
- stoccaggio a bassa temperatura (-34°C) per elevate capacità.

Per una più rapida verifica dei punti critici associati alle operazioni di stoccaggio del Cloro liquido si veda la *Tabella* seguente.



**Possibili sistemi di prevenzione e correzione e/o d'emergenza per evitare incidenti in area di stoccaggio**

<b>Pericoli in area di stoccaggio</b>	<b>Misure preventive indicate nel Bref</b>	<b>Misure preventive adottate da Caffaro Chimica</b>	<b>Misure correttive o d'emergenza indicate nel Bref</b>	<b>Misure correttive o d'emergenza adottate da Caffaro Chimica</b>
Guasto del serbatoio dovuto a sovrappressione	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Protezione fisica del serbatoio contro le sovrappressioni o sovrariempimenti idraulici.</li> <li>- Mantenere la pressione del serbatoio di stoccaggio sotto la massima pressione consentita.</li> <li>- Pressione massima di scarico del serbatoio minore della pressione massima raggiungibile dal sistema</li> <li>- Utilizzo di standards di progetto per pompe, tubazioni e serbatoi.</li> </ul>	<p>Vi sono sonde di temperatura sui discendenti dei liquefattori, che evidenziano la eventuale presenza di cloro liquido in sovralivello. Vi è inoltre un allarme di massimo carico, connesso ad un sistema di pesatura in continuo dei serbatoi.</p> <p>Il controllo e la regolazione della temperatura (mediante evaporazione controllata di cloro liquido) garantisce il mantenimento della pressione. Il sistema non ottempera a questa prescrizione in quanto la sicurezza è raggiunta mediante diversa filosofia: in fase di carico, le sovrappressioni non sono possibili in quanto la massima pressione in mandata dei compressori del cloro è inferiore a quella massima di esercizio dei serbatoi. In fase di stoccaggio, gli allarmi di alta temperatura sono tarati in modo che il sistema di raffreddamento avvenga prima che si possano manifestare sovrappressioni. In caso di incendio esterno, un sistema a di docce ad acqua limita il surriscaldamento del serbatoio.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Allarmi d'alta pressione sui serbatoi di stoccaggio.</li> <li>- Due allarmi indipendenti (livello e peso) sul serbatoio ricevente.</li> <li>- Valvole di rilascio programmate a capacità e condizioni appropriate; cioè, in serie: dischi di rottura a protezione delle valvole.</li> <li>- Pompe a scatto per alti livelli e/o pressioni;</li> <li>- Pompe azionabili in remoto.</li> </ul>	<p>Allarmi di alta pressione esistenti, settati a 12,5 bar.</p> <p>La misura del livello sul serbatoio è tecnicamente complessa. Vengono misurati il peso, la temperatura e la pressione.</p> <p>Non esistono valvole di sicurezza e dischi di rottura.</p> <p>Non esistono pompe di cloro: l'azoto è utilizzato come vettore e la linea azoto è intercettabile a distanza.</p> <p>Le linee di trasferimento del cloro liquido sono incamiciate con sistema di allarme per la rilevazione di perdite. In caso di allarme, le linee sono automaticamente sezionate e connesse al serbatoio vuoto, sempre disponibile.</p>

Pericoli in area di stoccaggio	Misure preventive indicate nel Bref	Misure preventive adottate da Caffaro Chimica	Misure correttive o d'emergenza indicate nel Bref	Misure correttive o d'emergenza adottate da Caffaro Chimica
Esplosione interna dovuta all'aumento della concentrazione di $\text{NCl}_3$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mai consentire al cloro liquido di evaporare fino a prosciugamento.</li> <li>- Controllo di qualità della salamoia.</li> </ul>	<p>Infine in caso di sovrappressione, i serbatoio sfiatano verso il sistema di abbattimento del cloro. Non esistono valvole di sicurezza o dischi di rottura verso l'atmosfera.</p> <p>Il pescante non raggiunge il fondo serbatoio e quindi il prosciugamento non è consentito.</p> <p>La qualità della salamoia è rigorosamente controllata. Si rimanda ai paragrafi successivi dedicati specificatamente a questo aspetto per ulteriori dettagli.</p>		
Esplosione interna dovuta a idrogeno	Nessuna connessione diretta tra il serbatoio di stoccaggio del cloro e un effluente di cloro contenente idrogeno.	Sul discendente del liquefattore è installato un misuratore di idrogeno e il discendente è protetto da una guardia idraulica a cloro liquido prima di raggiungere lo stoccaggio.		
Contaminazione da composti organici	Proibizione dell'uso di solventi o di agenti organici di essiccamento.	Per l'essiccamento è esclusivamente utilizzato acido solforico.		
Contaminazione da oli	Proibizione dell'uso di oli o grassi, uso di compressori oil-free nei sistemi di polmonazione.	I sistemi di polmonazione non richiedono lubrificazione.		
Incendi dovuti a reazioni cloro/ferro	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Uso di materiali appropriati.</li> <li>- Eliminazione di "aree calde di lavoro".</li> <li>- Nessuna presenza di liquidi o solidi infiammabili nei dintorni dell'area di carico.</li> </ul>	<p>I materiali utilizzati rispondono ad apposite specifiche.</p> <p>Procedure operative non consentono il deposito o stoccaggio di materiali infiammabili o lavorazioni a caldo.</p>		
Corrosione dovuta a	- Controllo della tara.	La tara dei serbatoi è	- Allarme collegato ad un indicatore di umidità nel gas di	Questo problema è stato gestito

<b>Pericoli in area di stoccaggio</b>	<b>Misure preventive indicate nel Bref</b>	<b>Misure preventive adottate da Caffaro Chimica</b>	<b>Misure correttive o d'emergenza indicate nel Bref</b>	<b>Misure correttive o d'emergenza adottate da Caffaro Chimica</b>
reazione cloro acqua; corrosione interna	- Sistema di controllo dell'umidità e di evitamento di possibili reflussi.	controllata nell'ambito delle verifiche periodiche dei serbatoi. Sono presenti sistemi di misura dell'umidità.	polmonazione - Possibilità di reazione ed intervento da parte degli operatori in caso di individuazione di cloruro ferrico - Sensori per il cloro nella sezione a contatto d'acqua degli scambiatori di calore.	eliminando ogni possibile scambiatore acqua-cloro ed inserendo fluidi di scambio intermedi (acqua-fluido intermedio-cloro).
Corrosione esterna	-Tutti i serbatoi di stoccaggio che operano a temperature minori di zero devono essere isolati; -Coibentazione totale a tenuta in caso di condizioni di congelamento/scongelo.	Cobentazioni presenti.	- Le ispezioni dei serbatoi a pressione comprendono la rimozione selettiva degli isolamenti per permettere il controllo delle superfici esterne.	E' operativo un piano di controlli ND di verifica degli spessori e della fatica sulle saldature.
Stress termici a bassa temperatura	- Evitare eccessivi stress fisici sulle valvole. - Uso di acciaio ad alta resilienza a basse temperature (-40 °C).	Utilizzati materiali secondo specifica.		
Avaria alla pompa	- Le pompe devono essere equipaggiate con allarmi per l'alta temperatura. - Le pompe dovrebbero essere incamiciate.	Non vi sono pompe del cloro.	- Sensori per il cloro in prossimità della pompa.	

### **Minimizzazione delle Emissioni di Mercurio in Aria**

#### ***Indicazioni Brevi e misure Adottate nell'Impianto Caffaro Chimica***

La sala celle è la principale fonte di rilasci di mercurio in aria in un impianto cloro-alkali. Queste emissioni sono dovute principalmente a perdite di mercurio dalle celle e all'evaporazione del mercurio durante la manutenzione ordinaria e straordinaria. Le misure principali per minimizzare le emissioni dalla sala celle sono:

- gestione della sala celle, inclusa la pulizia giornaliera dell'abbigliamento del personale;
- buone pratiche durante la manutenzione e le riparazioni;
- miglioramento delle celle : box di ingresso/uscita del tipo chiuso, pulitore del fondo cella per consentire la pulitura della base delle celle senza aprirle, etc;
- accessibilità dell'equipaggiamento che necessita di pulizia.

La concentrazione di mercurio nella sala celle, inoltre, è strettamente dipendente dall'età e dal design, ragion per cui non è possibile raggiungere gli stessi livelli emissivi in tutti gli impianti.

L'evaporazione del mercurio in sale celle, inoltre, può essere maggiore nei mesi estivi, quando, per portare la temperatura interna al di sotto dei 40°C, viene aumentata la ventilazione degli ambienti.

Oltre alla già menzionata sala celle e all'idrogeno in uscita dal decompositore, le principali sorgenti di mercurio in aria sono le guarnizioni delle pompe di aspirazione del mercurio e i box d'uscita.

Tra i possibili sistemi di rimozione del mercurio troviamo:

- adsorbimento su carboni attivi impregnati con zolfo o iodio, per il quale numerosi esempi mostrano livelli di emissione specifica prossimi allo zero;
- reazione al calomelano, con cui il mercurio è convertito in cloruro mercurioso ( $Hg_2Cl_2$ ) mediante l'aggiunta di cloro; la concentrazione residuale di mercurio è di 0,05 -1 mg/m<sup>3</sup>, ma si riportano esempi di rilasci di mercurio in aria dovuti a sistemi di lavaggio non del tutto efficienti;
- lavaggio in colonne impaccate con la salamoia clorata o con ipoclorito, che presenta però livelli di emissione estremamente variabili a seconda delle particolari condizioni operative.



<b>Obiettivo Auspicabile</b>	<b>Modalità di Raggiungimento Indicata nel Bref</b>	<b>Modalità di Raggiungimento Applicata da Caffaro Chimica</b>
Monitoraggio continuo della concentrazione in sala celle.	Evitare l'evaporazione di mercurio fuoriuscito dalle celle.	Viene effettuato un monitoraggio continuo (su 16 punti) coadiuvato da un monitoraggio periodico su ulteriori 26 punti.
Rimozione giornaliera delle perdite di mercurio: pulizia giornaliera; estrattori a vuoto per la pulizia; intervento immediato sulle perdite con contenimento del mercurio rimosso entro contenitori chiusi.		Operazioni procedurale e regolarmente effettuate.
Evitare l'uso di acqua a pressione elevata per la pulizia, che possono determinare la frammentazione in microgocce, difficili da identificare ed eliminare.		Precauzione adottata; non vengono usati getti di acqua in pressione.
Utilizzo di una pavimentazione levigata e senza discontinuità.	Evitare l'accumulo di mercurio.	La pavimentazione è coperta mediante uno strato di resina senza soluzione di continuità.
Assenza di ostacoli, quali oggetto in deposito sul pavimento		E' in atto specifica procedura.
Utilizzo di appropriati materiali da costruzione (evitare l'uso del legno).		Il legno presente è stato superficialmente trattato mediante vernici e resine.
Evitare aree trappola per il mercurio (quali canalette per cavi distese orizzontalmente, aperte superiormente e chiuse inferiormente).		Nel limite del possibile tale accorgimento è adottato.
Sistema di illuminazione sufficientemente potente (onde mettere in risalto la eventuale presenza di mercurio).		E' in fase di studio un potenziamento del sistema esistente di illuminazione.
Informazione e formazione del personale su aspetti di igiene; pulizia giornaliera dei vestiti e degli abiti.	Motivare, educare	Formazione ed informazione sono regolarmente effettuate.
Rimozione del mercurio dall'idrogeno, dalla soda e dall'acqua.	Rimozione del mercurio emesso nel corso di operazioni di manutenzione o di produzione.	Le operazioni sono regolarmente effettuate, come successivamente indicato nei singoli paragrafi dedicati agli specifici aspetti.
Stoccaggio dei rifiuti contaminati da mercurio in recipienti/area chiusa.		I rifiuti maggiormente contaminati (quali amalgame) sono conservati i recipienti ermeticamente chiusi.

Obiettivo Auspicabile	Modalità di Raggiungimento Indicata nel Bref	Modalità di Raggiungimento Applicata da Caffaro Chimica
Trattamento degli incondensabili aspirati dal macchinario (tenute delle pompe del mercurio, dei pulitori a vuoto, dal circuito salamoia etc).		Le tenute delle pompe del mercurio le testate della cella e la vaschetta delle celle sono aspirate e attualmente inviate al sistema ad abbattimento delle emissioni. E' in fase di costruzione un sistema che recupera il cloro mediante dechlorazione della salamoia e lo utilizza per la clorurazione del mercurio contenuto nelle citate correnti derivanti da aspirazione per la sua rimozione. Si vedano anche i successivi paragrafi dedicati a questo specifico aspetto.
Uso di sale a basso contenuto di impurità.	Evitare quanto possibile l'apertura della cella. Minore sviluppo di calore e quindi emissione di mercurio. Aumentare la vita della grafite nel decompositore. Accumulare più operazioni possibili al momento di apertura della cella.	Procedura adottata, per quanto possibile. La contaminazione di metalli è evitata mediante procedura di controllo dei carichi di materiale sfuso sulla nave dedicata al trasporto del sale. Si vedano anche i successivi paragrafi dedicati a questo specifico aspetto.
Pulizia delle celle per una buona distribuzione della corrente.		Tutti questi aspetti sono oggetto di importanti azioni di miglioramento, in fase di progetto ed esecuzione, meglio descritti nei paragrafi successivi, dedicati a questo specifico aspetto.
Monitoraggio della pressione e del flusso di mercurio.		
Ottimizzare la quantità di mercurio nelle celle.		
Anodi aggiustabili su diverse sezioni delle celle.		
Controllo computerizzato della corrente e tensione e dell'altezza dell'anodo.		
Riattivazione della grafite senza necessità di aprire il decompositore (ad esempio mediante il processo al molibdato di sodio o altri)	Il processo al molibdato di sodio è effettuato, riducendo la frequenza con cui le celle vengono aperte.	
Monitoraggio mediante database computerizzato del ciclo di vita dei componenti della cella.	Solo tracciatura su software	
Raffreddamento della cella prima della sua apertura.	Ridurre l'evaporazione di mercurio.	Effettuato con acqua sodata.
In caso di interruzione delle attività, copertura delle parti che potrebbero determinare un rilascio di mercurio.		Effettuato con appositi teli.
Riduzione dei tempi durante i quali la cella rimane aperta.		Effettuata nel limite del possibile.

<b>Obiettivo Auspicabile</b>	<b>Modalità di Raggiungimento Indicata nel Bref</b>	<b>Modalità di Raggiungimento Applicata da Caffaro Chimica</b>
Fondo cella mantenuto pulito e coperto nel corso della riparazione.		Precauzione intrapresa.
Individuazione di aree dedicate di manutenzione.		Aree specifiche di manutenzione individuate.

## Piano di Adeguamento

Le precedenti analisi ha evidenziato la necessità di un piano di adeguamento, soprattutto per la limitazione dei rilasci di mercurio in atmosfera, tramite le emissioni diffuse dalla sala celle.

La concentrazione media di mercurio in sala celle, assunta come indicativa delle emissioni in atmosfera, è superiore alle concentrazioni ad oggi raggiungibili con le migliori tecniche disponibili. Essa risulta inoltre in leggera crescita nel corso degli ultimi anni. Il trend è connesso a due fattori concomitanti:

- da un lato, negli ultimi anni (e sino a circa 12-18 mesi fa) alla sala celle è stata assicurata la normale e programmata manutenzione ordinaria, senza interventi straordinari di miglioramento, in quanto era intenzione di Caffaro Chimica dismettere quell'impianto, sostituendolo con un impianto a celle a membrana. Investimenti di miglioramento erano quindi ritenuti poco significativi;
- dall'altro, negli ultimi 12-18 mesi, le operazioni di manutenzione straordinaria sotto descritti (piano di miglioramento) comportano un transitorio con emissioni più elevate del normale a causa di numerose e prolungate interruzioni di produzione delle singole celle, con apertura delle stesse, lavaggio e bonifica di alcuni componenti meccanici, sostituzione di componenti etc.

Il piano di miglioramento si completerà nell'arco dei prossimi tre anni e l'obiettivo finale è di condurre la concentrazione media di mercurio in sala celle a valori conformi alle BAT.

A livello gestionale sono già state intraprese tutte le misure suggerite nel *Bref* mentre a livello impiantistico sono necessarie le seguenti misure correttive (in fase di completamento):

- miglioramento delle celle: box di ingresso/uscita del tipo chiuso, pulitore del fondo cella per consentire la pulitura della base delle celle senza aprirle, etc;
- controllo della temperatura della cella mediante raffreddamento con acqua;
- sistema di aspirazione dalle celle;
- interventi su dettagli impiantistici diversi dalle celle.

Prima di una descrizione tecnica degli interventi, si precisa che essi sono al momento commissionati tramite le commesse:

- *A577A22 Miglioramento celle cloro soda;*
- *C622A51 Impianto per il trattamento delle arie provenienti dalle apparecchiature di sala celle,*

il cui valore complessivo è dell'ordine dei 10 milioni di Euro. Ulteriori azioni saranno programmate al termine dei citati lavori, sulla base dei risultati effettivamente conseguiti con le azioni già intraprese.

A livello tecnico le due commesse consentono di:



- regolare la portata di aria aspirata dalle celle, garantendo nelle diverse condizioni operative una depressione stabilita a priori. Al momento attuale l'aspirazione è sostanzialmente fissa e ciò determina un prelievo eccessivo in certe situazioni (con possibile strappaggio di mercurio) ed insufficiente in altre (con emissioni diffuse di mercurio dalle celle);
- eliminare le possibili fonti di ingresso nelle testate delle celle nel corso dell'esercizio. Tale evento determina la necessità di una eccessiva aspirazione di aria per garantire un livello prestabilito di depressione (si veda il punto precedente). Inoltre tali fonti, in caso di fermata della cella ed annullamento della depressione, determinano possibili emissioni. Sono stati quindi razionalizzati i sistemi di connessione, riducendoli al minimo, e sono stati installati più moderni sistemi di regolazione;
- modifica ai sistemi di manutenzione ordinaria e pulizia delle celle, con minori richieste di apertura della cella nel corso dell'esercizio, con possibilità di eliminazione dei burri di mercurio senza necessità di aprire la cella stessa. La tecnologia è già adottata in altri impianti (in quello Caffaro Chimica non è stata ancora adottata in quanto si prevedeva la dismissione delle celle) ed ha sempre fornito ottimi risultati. Le nuove testate sono inoltre costruite in materiale che pone minori problemi di pulitura ed adsorbimento rispetto al ferro – ebanite usato in passato;
- modifica al sistema di controllo della temperatura del mercurio, riducendone l'evaporazione. La temperatura del mercurio deve essere la minima tecnologicamente possibile compatibilmente alle esigenze di processo onde garantire la minima quantità di vapori di mercurio all'interno della cella. Le nuove testate sono dotate di un sistema di controllo della temperatura (con acqua di raffreddamento) mentre la produzione di calore è ridotta al minimo mediante l'accorgimento di cui al punto seguente;
- automazione del sistema di controllo della posizione degli anodi mobili, onde garantire sia una maggiore efficienza elettrica (con minore produzione di calore) che una maggiore durata dei materiali (con minori necessità di interruzione della produzione ed apertura delle celle).

Le nuove attività comportano un fabbisogno aggiuntivo di acqua di raffreddamento pari a circa 150 m<sup>3</sup>/h, gestito mediante il riciclo di acqua di raffreddamento proveniente da altre sezioni, senza incrementare i prelievi generali (si veda Allegato B18).

Al momento attuale il piano è al seguente stato di avanzamento lavori:

- 50 celle sono state elettricamente predisposte per gli interventi successivi;
- di queste, 25 sono già state modificate sulla base del progetto iniziale e sono state provate in produzione.

Alla data odierna il programma di miglioramento è in una fase di valutazione dei risultati ottenuti nei primi mesi di produzione condotta con le nuove celle, con conseguente ottimizzazione del progetto, l'applicazione della citata ottimizzazione sulle celle già preliminarmente modificate e quindi, in fase successiva, il completamento del progetto su tutte le altre celle.



## RAGGRUPPAMENTO CLORURAZIONI

Come indicato nel Bref *Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry, February 2003*, il processo di alogenazione presenta sostanzialmente due aspetti ambientali di interesse: trattamento degli effluenti gassosi (di diversa origine) e delle acque reflue.

### Trattamento degli Effluenti Gassosi

#### Indicazioni Bref

Il Bref indica testualmente: *“The treatment of waste gases first requires a distinction between acidic streams, reaction gases and neutral waste streams. Air streams from tanks, distillation columns and process vents can be collected and treated using such techniques as low temperature condensation or incineration. The treatment of acid streams is more problematic since any equipment in contact with acid gases and water must be constructed in acid-resistant materials or internally coated. The halogen content of the waste gas represents a valuable raw material and pollution control techniques offer an opportunity for its recovery and re-use (either as hydrogen-halogen or aqueous solutions). The techniques may include:*

- *product recovery (by vapour stripping of liquid streams followed by recycling to the process)*
- *scrubbing the acid gas with an easily halogenated compound (preferably a raw material used in the process)*
- *absorbing the acid gas in water to give aqueous acid (often followed by caustic scrubbing for environmental protection)*
- *washing out organic constituents with organic solvents*
- *condensing out organic by-products for use as feedstock in another process (e.g. conversion of 1,1,2 trichloroethane to 1,1 dichloroethylene)”*.

### Impianto Caffaro Chimica

Nell’impianto in esame le uniche emissioni possibili sono le seguenti:

- emissioni acide e/o di cloro gassoso residuo, che vengono abbattute ed interamente recuperate, andando a costituire parte della produzione di acido cloridrico e ipoclorito di sodio di stabilimento. L’impianto rispetta quindi le indicazioni BAT che, come sopra citato, richiedono il trattamento delle correnti acide mediante assorbimento e possibilmente recupero e commercializzazione del prodotto di reazione;
- emissioni dai sistemi di stoccaggio delle paraffine. I serbatoi dedicati alle paraffine maggiormente leggere e volatili sono protetti da un polmonazione mediante guardia idraulica. I serbatoi di cloroparaffine sono direttamente sfiatati in atmosfera a causa della scarsissima volatilità delle cloroparaffine stesse.

Si ricorda che nel 2002 Caffaro Chimica ha richiesto ed ottenuto l’autorizzazione ambientale alla costruzione di un impianto di purificazione dell’acido cloridrico ottenuto nel reparto cloroparaffine, onde renderlo di maggiore qualità e poterlo più vantaggiosamente collocare sul mercato. L’intervento non è stato realizzato a causa della necessità di realizzare fondazioni ed opere di movimento terra, ad oggi non autorizzate all’interno del Sito di Interesse Nazionale, definito ai sensi della normativa sui suoli contaminati. Rimane vivo l’interesse di Caffaro Chimica a tale progetto, che sarà realizzato appena possibile.



## **Trattamento dei Reflui Liquidi**

### **Indicazioni Bref**

Il *Bref* indica testualmente: *“There are also significant issues with waste water streams as the biological degradability of halogenated hydrocarbons (especially aromatics) decreases as their halogen content increases. Only chlorinated hydrocarbons with a low degree of chlorination are degradable in biological waste water treatment plants and then only if their concentration does not exceed certain levels. Waste water containing chlorinated compounds usually requires expensive preliminary purification prior to biological treatment, by stripping, extraction and adsorption (on activated carbon or polymeric resins). Waste water contamination can be substantially reduced by avoiding the water quenching of reaction gases to separate hydrogen chloride (for example in the production of chlorinated ethanes and ethylenes). Dry distillation and the use of refrigerator units will further reduce water contamination”.*

### **Impianto Caffaro Chimica**

Come genericamente indicato nel *Bref* per i composti alogenati, le cloroparaffine sono sostanze persistenti il cui rilascio nelle acque deve essere rigorosamente controllato. Occorre quindi subito puntualizzare che il processo non genera alcuna corrente reflua, se non connessa alle sezioni di impianto dedicate al trattamento dei reflui gassosi (assorbimento dell'acido cloridrico anidro per la produzione di acido cloridrico in soluzione, dedicato alla vendita), al trattamento delle correnti contenenti cloro (abbattute in una colonna a soda, per la produzione di ipoclorito, pure inviato alla vendita), e ai normali lavaggi e spurgo guardie idrauliche.

Tutte queste correnti, comprese le acque meteoriche e le acque derivanti dallo spurgo delle torri di raffreddamento, sono inviate ad una vasca di trattamento a piè di impianto, descritta in Allegato B18-C6, a cui si rimanda. Tale sistema è in grado di separare le cloroparaffine eventualmente presenti nell'acqua. In base alle indicazioni generali riportate sia nel *Bref* che nel *D.Lgs 152/06* inerenti il riciclo dei materiali, Caffaro Chimica intende in futuro riciclare, all'interno del ciclo produttivo, il materiale separato, che non necessita di alcun pretrattamento e può essere direttamente alimentato ai reattori di clorurazione.

Le acque in uscita da tale sistema di trattamento sono inviate alla vasca di omogeneizzazione di stabilimento e quindi al *Consorzio Depurazione Laguna*.

### **Rifiuti**

L'impianto non genera una corrente continua o rilevante di rifiuti di processo.



## RAGGRUPPAMENTO CHIMICA FINE

### **Indicazioni Bref**

Come anticipato nel *Quadro D2*, non è stato individuato un *Bref* prettamente specifico alle attività condotte in questo raggruppamento. Per i processi di idrogenazione ed ossidazione il *Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry*, indica i seguenti aspetti rilevanti, solo parzialmente applicabili ai processi in esame:

Emissioni in aria: idrogenazione: *“VOC emissions from hydrogenation reactions are relatively small although hydrogen rich vent streams are typically abated in combustion units. The main issues with hydrogen are likely to arise from sulphur impurities in the feed raw materials or from the dust and ash by-products of the hydrogen production itself. Small quantities of sulphur compounds (e.g. SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) can for example be absorbed in dilute caustic solutions or adsorbed on activated charcoal. Larger quantities would probably have to be converted to liquid or solid sulphur”*.

Emissioni in aria: ossidazione: *“Emissions of volatile organics can arise from losses of unreacted feed, by-products and products such as aldehydes and acids. Carbon dioxide is an omnipresent by-product in the oxidation of organic compounds since it is impossible to prevent the full oxidation of some carbon. Aldehydes, especially formaldehyde, require strict handling to minimise occupational exposure and this limits atmospheric emissions. Acid gases usually require removal from waste streams. In general terms, oxidation reactions are exothermic and they provide good opportunities for the recovery and re-use of heat”*.

Rilasci nelle acque: idrogenazione: *“Hydrogenation of oxygenated compounds (e.g. in aniline or TDI process) may generate water, which ends up as waste water. Specific waste water volumes from hydrogenation reactions are generally low. Hydrogenated oxo-products often show good biodegradability and low toxicity whereas aniline compounds may need measures additional to biotreatment”*.

Rilasci nelle acque: ossidazione: *“To enable biological degradation in a WWTP it will be necessary to neutralise any acidic components and to remove/destroy any chlorinated species that may inhibit biological activity”*.

Risultano maggiormente di interesse alcune indicazioni tratte dal *Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management Systems in the Chemical Sector*.

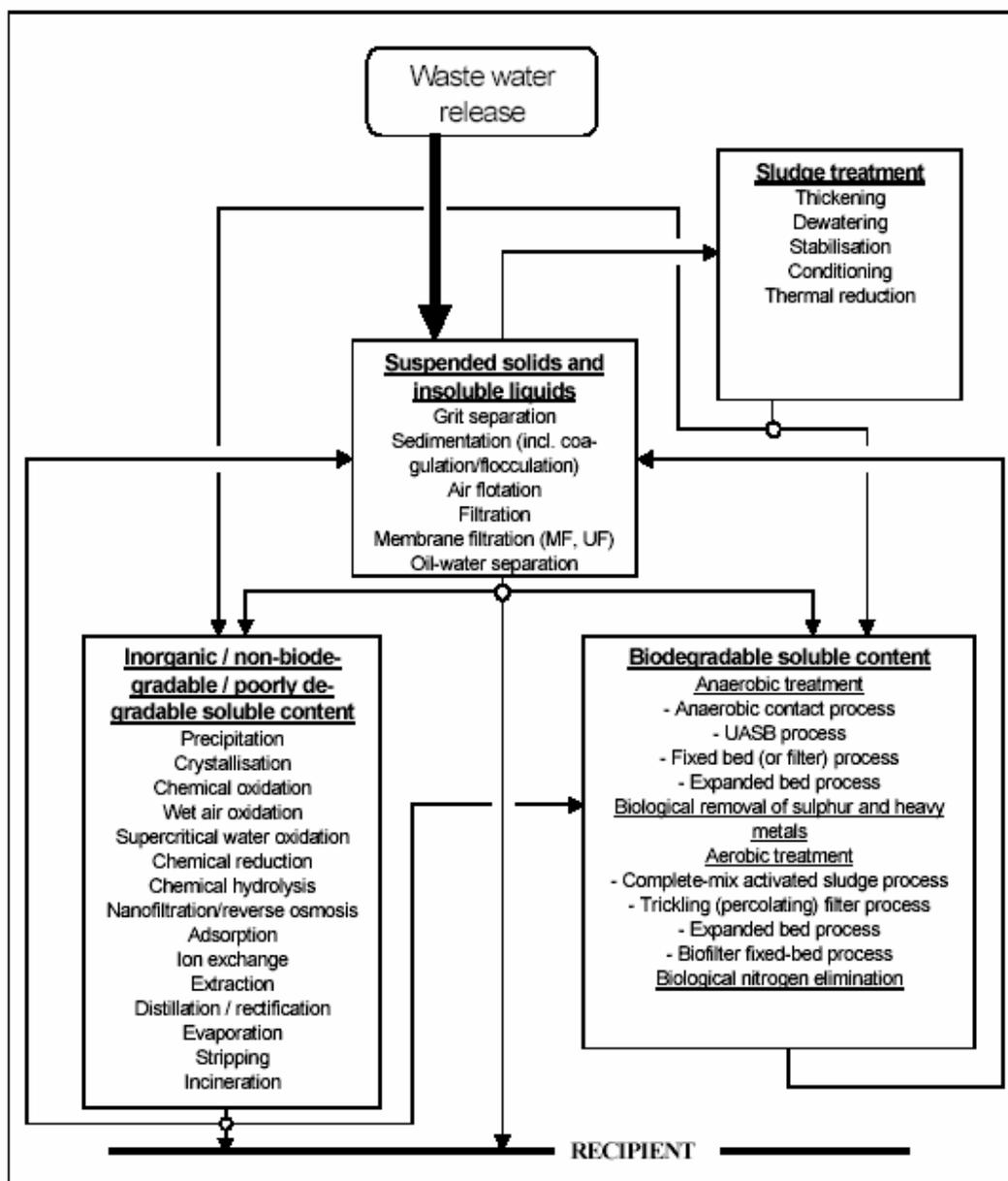
### **Emissioni in Aria**

In merito alla gestione degli effluenti gassosi, il Piano di Miglioramento proposto da Caffaro Chimica prevede il convogliamento del maggior numero possibile delle correnti di processo e provenienti dalle polmonazioni dei serbatoi al combustore a gas naturale, le cui emissioni sono avviate al camino E00.02 (si veda l'*Allegato B18* per una loro descrizione). In linea con quanto previsto nel *Bref*, nella nuova configurazione di impianto descritta nella Scheda C, la portata degli effluenti gassosi è ben all'interno del range consigliato per l'applicazione di tale tecnologia, che presenta i vantaggi di essere semplice da realizzare garantendo al contempo alte performances ambientali. Tra gli svantaggi è segnalata la possibile formazione di diossine qualora vengano combusto composti clorurati: ma nel caso specifico tale rischio è sostanzialmente nullo dal momento che non sono presenti composti clorurati negli effluenti gassosi da trattare.



### Rilasci nelle Acque

Il trattamento dei reflui liquidi provenienti dal raggruppamento è effettuato mediante i trattamenti T1 (trattamento con carboni attivi), T2 (distillazione solventi) e T3 (colonna stripping aromatici), che possono essere utilizzati in successione oppure in alternativa (si veda l'Allegato B18 per una loro descrizione). A valle di essi gli effluenti sono inviati all'impianto di equalizzazione e sedimentazione di stabilimento e quindi all'impianto di trattamento del Consorzio Depurazione Laguna. I processi di separazione degli inquinanti presenti (filtrazione/assorbimento su carboni attivi, stripping, sedimentazione e separazione oli finale) sono quindi conformi a quanto previsto dal *Bref* assunto a riferimento, che propone il seguente schema generale.



### **Emissioni Fugitive e Diffuse**

Come indicato in precedenza, le emissioni diffuse saranno per la maggior parte trattate e quindi avviate alla sorgente E00.02. Le emissioni fugitive sono minimizzate mediante:

- utilizzo di pompe a trascinamento magnetico sulle linee interessate da fluidi pericolosi, con riduzione del numero delle tenute con parti in movimento e quindi delle emissioni da tali particolari costruttivi
- minimizzazione del numero di accoppiamenti flangiati sulle citate linee;
- procedure di controllo visivo sul corretto montaggio e mantenimento (verifica degli allineamenti degli accoppiamenti flangiati, verifica delle tenute, etc).



