

Dott. ssa Chim. Simona Vargiu

Via Cadello 16 – 09121 Cagliari
e-mail: simona.vargiu@chimici.it
PEC: simona.vargiu@pec.chimici.it
Tel 3462249582

RELAZIONE TECNICA

STUDIO SULLA POSSIBILITA' DI FORMAZIONE DI PCDD E PCDF NELL'UTILIZZO DEL PET COKE COME COMBUSTIBILE

Società Laterizi Impredil s.r.l. con stabilimento ubicato nel
Comune di San Sperate (Ca) S.S. 131 Km15,200

IL TECNICO INCARICATO

12 OTTOBRE 2010

SOMMARIO

1-PREMESSA	3
2-FORMAZIONE DEI MICROINQUINANTI ORGANICI.....	4
2.1-Sintesi da precursori.....	6
2.2-Sintesi de novo.	6
3-IL COKE DI PETROLIO.....	8
4-L'IMPATTO AMBIENTALE DEL PET COKE	12
4.1-Emissioni di SO _x	12
9B4.2-Emissioni di NO _x	13
10B4.3-Emissioni di sostanze organiche	14
5-CONCLUSIONI.....	17
6- RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	19

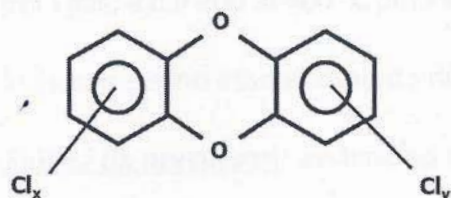
1-PREMESSA

La presente relazione tecnica è stata elaborata su incarico della Società Laterizi Impredil s.r.l. con stabilimento ubicato nel Comune di San Sperate (Ca) S.S. 131 Km15,200 a seguito del rilascio da parte della Provincia di Cagliari dell'Autorizzazione Integrata Ambientale (Determinazione n.186 del 28/07/2009). Nelle *"PRESCRIZIONI SPECIFICHE PER L'UTILIZZO DEL PET COKE"* al punto V) viene riportato *"oltre ai controlli già in essere, dovrà essere effettuato il monitoraggio dei seguenti parametri presenti negli effluenti gassosi : Nichel vanadio, Cadmio, IPA (idrocarburi policiclici aromatici), PCDD e PCDF (Diossine Furani) tutti i controlli dovranno essere effettuati con periodicità semestrale"*. Al punto 4 del paragrafo *"EMISSIONI DIFFUSE"* viene richiesto il posizionamento di quattro deposimetri per il monitoraggio, con cadenza quadrimestrale, dei *"Quantitativi di polvere sedimentata all'interno del deposimetro. Analiti da monitorare: Cromo, Nichel, vanadio, Cadmio, IPA, Diossine Furani"*.

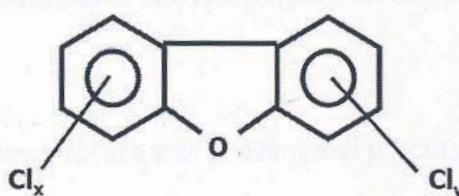
A seguito della richiesta di ottemperare a tale prescrizione la Società Laterizi Impredil srl ha deciso di affidare l'incarico per uno studio tecnico al fine di valutare se la combustione del coke di petrolio (PET COKE) potesse effettivamente dare origine alla formazione di microinquinanti ambientali in particolar modo PCDD e PCDF.

2-FORMAZIONE DEI MICROINQUINANTI ORGANICI

Con il termine microinquinanti organici solitamente si fa riferimento alle famiglie dei composti chimici delle policlorodibenzodiossine (PCDD) e dei policlorodibenzofurani (PCDF):



PCDD



PCDF

Le PCDD e PCDF vengono generalmente originate come prodotti indesiderati in diversi processi industriali in quanto non hanno alcun utilizzo pratico in nessun ciclo di produzione. Esse possono originarsi dai processi chimici di sintesi relativi ai composti clorurati, da processi di combustione di carburanti di origine carboniosa (Stanmore 2004) e dai processi di combustione non controllata che coinvolgono vari prodotti quali: materie plastiche, termoplastiche, termoindurenti, ecc., nonché reflui e rifiuti contenenti composti clorurati. Per questo motivo tali processi vengono indicati come "sorgenti primarie". Riguardo ai processi di combustione bisogna evidenziare che le emissioni sono da imputare alla presenza di diossine o di precursori nei prodotti/sostanze immesse nel processo che favorisce la loro decomposizione e trasformazione attraverso specifiche reazioni chimiche. In tali processi le reazioni chimiche av-

vengono a temperature al di sopra dei 250°C e le diossine formatesi hanno una grande propensione ad essere rilasciate allo stato gassoso. La formazione di PCDD e PCDF anche in tracce può avvenire esclusivamente a condizione che siano presenti contemporaneamente carbonio, idrogeno e cloro. La formazione può avvenire sia in fase gassosa (reazione omogenea) che sulle superfici solide come nella fuliggine o nella cenere (reazione eterogenea). Il *range* di temperatura critica va dai 500 agli 800 °C per i gas, e dai 200 ai 400 °C per i solidi (Stanmore 2004). I percorsi di formazione delle diossine sono essenzialmente due :

Sintesi da precursori: avviene ad alte temperature e in presenza di precursori per reazione omogenea in fase gassosa in camera di combustione.

Sintesi de novo: avviene a temperature più basse, tra i 200-400 °C, e in presenza di sostanze elementari o per sintesi da precursori attraverso reazioni eterogenee che coinvolgono il particolato e i gas di combustione.

2.1-SINTESI DA PRECURSORI.

In generale, è stato dimostrato che la formazione di PCDD/F è legata alla presenza di precursori (Stanmore 2004) le cui strutture molecolari non devono necessariamente presentare anelli aromatici clorurati. tra i precursori sono stati identificati i composti alifatici, i composti monociclici e policiclici aromatici, PCBz (polychlorinated benzene) o PCP (polychlorinated phenol). le reazioni di formazione di PCDD e PCDF nella fase gassosa a partire da tali precursori avvengono generalmente a temperature superiori ai 500 °c. le reazioni sono tipicamente delle condensazioni di molecole con struttura molecolare simile come clorofenoli e/o clorobenzeni (Stanmore 2004). inoltre, potenziali precursori rilasciati dal materiale combustibile possono reagire con il cloro non ritenuto dalla matrice alcalina del clinker, e , in presenza di metalli catalizzatori possono dare origine all'emissione delle diossine ex-novo sintetizzate (Genon 2008).

2.2-SINTESI DE NOVO.

Le diossine possono anche formarsi "de novo" in presenza di carbonio organico, metalli pesanti (Cu, Fe, Mn, Pb, Cd, Zn), cloro sia organico che inorganico, ossigeno e una temperatura compresa nella finestra tra i 200 -400 °C (Stanmore 2004) (Enco Journal n.15 on Web). Non si riscontra in letteratura una correlazione diretta tra la presenza di HCl nei fumi di combustione (e quindi il contenuto di cloro nel materiale) e la quantità di PCDD/F prodotti, questo perché, come precedentemente detto, il clo-

81

ro è solo uno degli elementi necessari per la formazione di PCDD/F (Stanmore 2004).

Un esempio della sintesi de novo è rappresentato dalla combustione in difetto di ossigeno e a bassa temperatura di materiale carbonioso che porta alla formazione di materiale particellare incombusto caratterizzato dalla presenza di idrocarburi policiclici aromatici (IPA). Se tale processo è accompagnato dalla presenza di cloro gassoso e metalli di transizione si può avere prima la formazione di composti organo clorurati e poi di PCDD/F.

In definitiva affinché si formino le PCDD/F devono essere presenti contemporaneamente tutte queste condizioni:

- presenza di sostanze che forniscano carbonio e idrogeno (materiali organici);
- presenza di cloro organico e/o inorganico;
- presenza di metalli di transizione (come Fe, Cu);
- temperature comprese tra 200 e 500 °C;
- combustione in difetto di ossigeno
- presenza di sostanze clorurate

3-IL COKE DI PETROLIO

Secondo la definizione industriale il coke di petrolio (*petroleum coke*), noto con il nome di *pet coke*, è un materiale solido carbonioso che si ottiene dal *coking del petrolio*, un processo di raffinazione nel quale, mediante pirolisi e successive reazioni di ricombinazione, le frazioni petrolifere pesanti vengono convertite in prodotti leggeri (gas e benzine), distillati medi e coke residuo (Genon 2008) (Speight 2002). Esistono tre tipi di coking: *ritardato* (delayed coking), *fluid* (fluid coking) e *flessibile* (flexicoking) con i quali, in funzione delle caratteristiche dell'alimentazione e del tipo di impianto stesso, si possono produrre varie tipologie di coke di petrolio qualitativamente diverse l'una dall'altra :

Proprietà	Delayed coke		Fluid coke		Flexi coke	
	1	2	1	2	1	2
Carbonio fisso (% m/m)	84,47	83,20	90,48	91,50	95,27	94,90
Volatili (% m/m)	8,52	6,48	3,93	4,94	1,77	1,25
Ceneri (% m/m)	1,06	1,72	0,31	1,32	2,50	0,99
Umidità (% m/m)	5,96	8,60	5,28	2,24	0,46	2,86
Carbonio (% m/m)	83,44	81,12	82,28	84,41	92,31	94,90
Idrogeno (% m/m)	3,35	3,60	1,74	2,12	0,68	0,30
Rapporto H/C (% m/m)	0,48	0,53	0,25	0,30	0,09	0,04
Azoto (% m/m)	1,71	2,55	1,83	2,35	1,52	1,11
Zolfo (% m/m)	4,45	4,37	5,32	6,74	2,49	2,74
Ossigeno (% m/m)	0,04	0,04	1,41	0,82	0,04	0,00
Potere calorifico (MJ/kg)	33,80	33,26	33,99	32,60	33,74	32,50
Indice Hardgrove	54	—	35	—	55	—

Tabella I

Tipiche caratteristiche di tre differenti tipi di coke di petrolio (due campioni per ogni tipo) (Pinelli 2003)

I livelli di zolfo e di metalli pesanti, in particolare di nichel e vanadio, condizionano più di altri l'uso finale del pet coke, il quale, da un punto di vista pratico, ha sostan-

zialmente due utilizzi : come combustibile (commercialmente denominato *fuel grade*) soprattutto nell'industria del cemento e negli impianti di produzione di energia, oppure come materia prima (ad esempio, nell'elettrometallurgia) come fonte di carbonio (*anode grade*) (Pinelli 2003). La qualità del coke di petrolio è funzione della sua composizione chimica, con particolare riferimento al contenuto di zolfo e di metalli pesanti. Infatti, questa permette di valutare l'utilizzo più idoneo del coke di petrolio. È noto però che la presenza, anche elevata, di tali elementi nel coke di petrolio è insita nel suo processo di formazione. Infatti, quantità più o meno rilevanti di composti organici dello zolfo, assieme a quantità assai piccole di composti contenenti elementi diversi, come nichel, vanadio, ferro e rame, sono riconosciuti tra i costituenti del petrolio grezzo. Durante il processo di raffinazione, che comporta una serie di operazioni sia fisiche che chimiche, dal petrolio grezzo si ottiene una vasta gamma di prodotti commerciali (benzine, gasoli, ecc.). Tale processo tende a concentrare tutti quegli elementi indesiderabili, in particolare zolfo e metalli pesanti, considerati contaminanti nocivi, nelle frazioni più pesanti e nei residui. Rappresentando il coke di petrolio il residuo del *coking* anche in questo composto si troveranno zolfo e metalli pesanti in quanto già presenti nel grezzo di partenza. Il coke di petrolio è costituito da un'alta percentuale di Carbonio, da Idrogeno, da Azoto, da Zolfo, da Cloro e da un basso contenuto di composti inorganici. I campi di variabilità all'interno dei quali ricadono i componenti più significativi del coke di petrolio sono riportati nella seguente tabella (Genon 2008) (Speight 2002) (Pinelli 2003).

COMPONENTE	CONTENUTO
Carbonio	84 - 97%
Azoto	1,27 - 2,70%
Zolfo	0,2 - 6%
Idrogeno	< 5%
Materie Volatili	2,0 - 15%
Cloro	0,01 - 0,03 %
Ferro	50 - 2000 mg/kg
Vanadio	5 - 2000 mg/kg
Boro	0,1 - 0,5 mg/kg
Nichel	0,1 - 3000 mg/kg

Tabella II
Tipica composizione del coke di petrolio

Come già sottolineato a determinare l'uso finale del coke di petrolio sono i livelli di zolfo e di metalli pesanti, in particolare di nichel e vanadio. Generalmente coke di petrolio a bassi contenuti di zolfo (fino al 3%) e di metalli pesanti (Ni+V <450 ppm) vengono ritenuti pregiati e preferiti come materia prima (o fonte di carbonio), mentre elevati contenuti di zolfo e metalli pesanti sono invece meglio tollerati, quando il pet coke viene utilizzato come combustibile.

L'elevato contenuto di zolfo rappresenta un componente indesiderato per tutti i combustibili, ma è una delle caratteristiche qualitative peculiari del coke di petrolio utilizzato come fonte di energia. Il grado di contaminazione da zolfo, che in casi estremi può raggiungere anche livelli dell'8%, è strettamente correlato alla composizione della carica al *coking* e, in ultima analisi, al greggio d'origine (Pinelli 2003) quin-

21

di varia a seconda del tipo di pet coke che si utilizza. Alcuni autori affermano che la maggior parte dello zolfo sia presente come zolfo organico legato alla matrice carboniosa del coke di petrolio (Hassan Al-Haj-Ibrahim 1992). Oltre allo zolfo organico in alcuni casi sono state riscontrate anche modeste presenze di solfati, zolfo piritico e zolfo elementare (Genon 2008). L'elevata concentrazione di zolfo assume particolare importanza soprattutto dal punto di vista ambientale, dal momento che durante la combustione determina un forte incremento delle emissioni inquinanti. Lo zolfo inoltre, sempre tramite i prodotti gassosi della combustione contenenti SOx, può essere causa indiretta di fastidiosi fenomeni di corrosione e di incrostazioni (Genon 2008).

La presenza di metalli nel coke di petrolio ha una variabilità elevata perché strettamente correlato con la composizione della carica al *coking*. Il ruolo più significativo è senza dubbio ricoperto da nichel e vanadio, elementi che già nel petrolio grezzo, nel quale sono presenti sotto forma di complessi organici (porfirine), talvolta raggiungono concentrazioni considerevoli (anche centinaia di ppm), nel coke di petrolio possono arrivare a livelli molto elevati, dell'ordine delle migliaia di ppm (Tabella II). Nel processo di combustione la presenza qualitativa e quantitativa di metalli, nel loro complesso, è molto importante sia da un punto di vista ambientale, in relazione alle emissioni, sia da un punto di vista operativo, in quanto direttamente correlata alla composizione delle ceneri, ossia del residuo inorganico che rimane dopo la combustione, che andranno a formarsi.

82

4-L'IMPATTO AMBIENTALE DEL PET COKE

I problemi di natura ambientale che si incontrano con il coke di petrolio sono qualitativamente simili a quelli noti con l'impiego di altri combustibili (fossili e non) in cui sono presenti significative quantità di zolfo, azoto e metalli pesanti. Gli aspetti ambientali che meritano particolare attenzione con il pet coke sono sostanzialmente riconducibili agli inquinanti presenti nei fumi della combustione (in particolare SO_x , NO_x , sostanze organiche e polveri) la cui composizione è strettamente correlata alle caratteristiche del combustibile (Pinelli 2003).

4.1-EMISSIONI DI SO_x

Come già visto il petroleum coke ha un alto contenuto di zolfo (0,6 – 6 %, circa 10 volte più alto dei normali carburanti) e per questo motivo le emissioni di SO_2 sono state oggetto di molti studi di ricerca. Chen e Lu (Chen 2007) hanno stabilito che la concentrazione di SO_2 nelle emissioni è direttamente correlata al quantitativo di petroleum coke utilizzato nella miscela di combustione. Inoltre hanno verificato che l'utilizzo di basse concentrazioni di petroleum coke portino a bassi contenuti di SO_2 nelle emissioni, confermando che vi è uno stretto legame tra la concentrazione dello zolfo nel PET COKE e la concentrazione di SO_x nelle emissioni. Pinelli (Pinelli 2003) nell'ambito degli studi nei processi produttivi del cemento sottolinea come le emissioni di SO_2 e di SO_3 correlate all'uso del pet co-

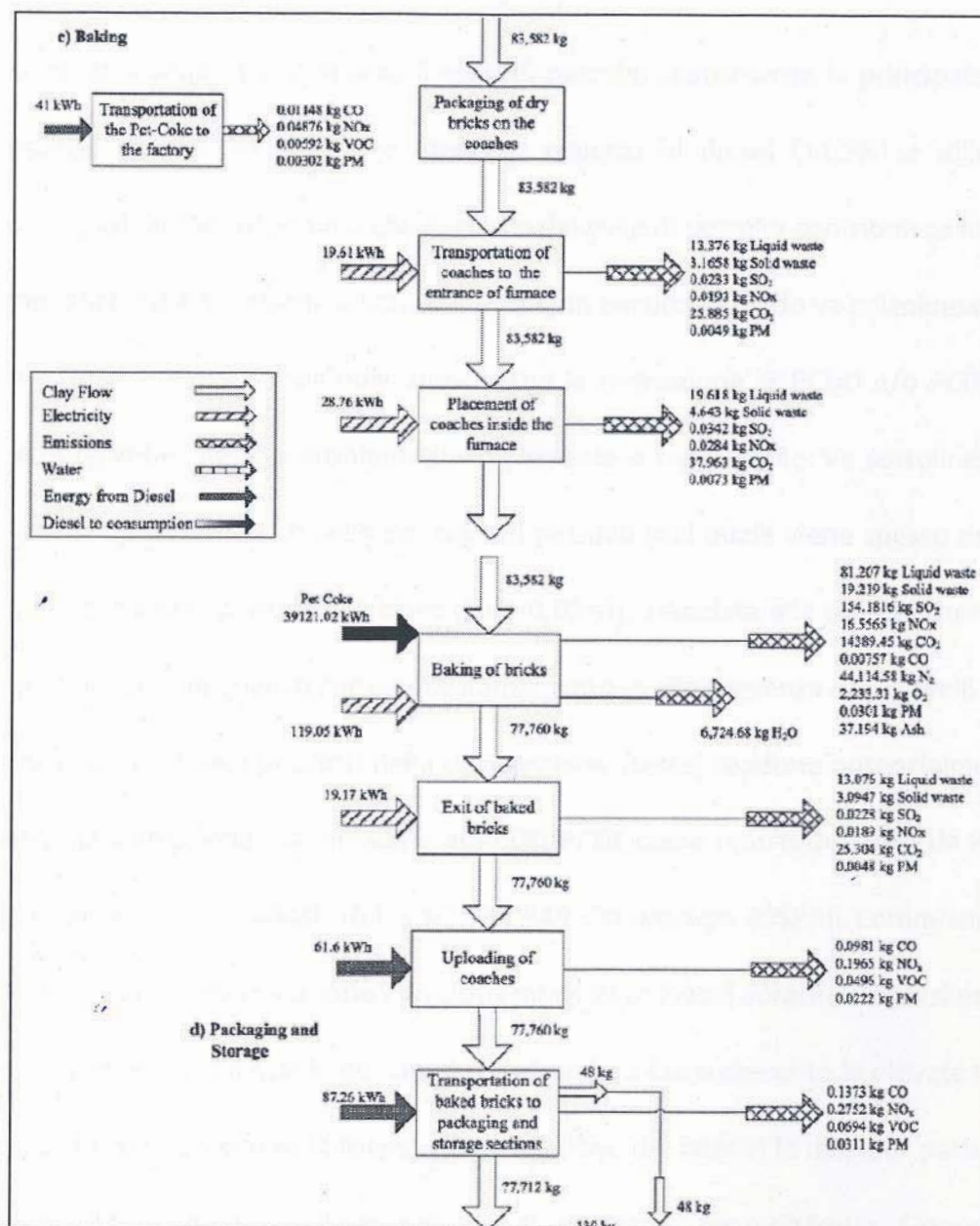
ke siano di modesta consistenza. La formazione di considerevoli quantità di SO_3 (anche centinaia di ppm) si può avere nel caso in cui si abbia contemporaneamente un eccesso di aria (a cui spesso si ricorre per migliorare le caratteristiche di combustione del pet coke) e un'elevata presenza di vanadio che funge da catalizzatore. La SO_3 così prodotta, combinandosi con l'acqua presente nei fumi di combustione, darebbe luogo a H_2SO_4 con il conseguente aumento dei fenomeni di corrosione (Pinelli 2003).

4.2-EMISSIONI DI NO_x

Anche l'emissione di ossidi di azoto durante la combustione del PET COKE è un fenomeno significativo da tenere in considerazione. Infatti considerando la presenza di percentuali di Azoto tra 1 e 2 % nel combustibile di partenza la formazione di sostanze identificate come NO_x nei fumi di combustione è da considerarsi significativa. La formazione di tali composti, avviene attraverso reazioni di ossidazione: la principale coinvolge l'azoto presente nell'aria di combustione; una seconda avviene tra i composti azotati (fuel-N) presenti nei combustibili e l'ossigeno dell'aria di combustione. Nel caso specifico del coke di petrolio il contributo dei fuel- NO_x (quelli cioè derivanti dall'azoto organicamente legato nel combustibile), seppur quantitativamente molto significativo, è sostanzialmente dello stesso ordine di grandezza di quello che deriva dall'uso di carbone.

4.3-EMISSIONI DI SOSTANZE ORGANICHE

Alla categoria di microinquinanti organici appartengono composti quali i cloro benzeni (PCBz), i clorofenoli (PCPh), gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), i poloclorodibenzodiossine (PCDD), i policlorodibenzofurani (PCDF). L'eventuale emissione di tali sostanze, ritenute estremamente dannose sia per l'ambiente che per la salute umana, è un problema che interessa tutti i sistemi di combustione e, a vari livelli, tutti i combustibili fossili. La loro formazione dipende dalle caratteristiche del combustibile, dalla tipologia dell'impianto e, soprattutto, dalle condizioni operative e dall'efficienza di combustione. Attualmente, in letteratura sono scarsi gli studi riguardanti le emissioni di sostanze organiche nell'industria dei laterizi. Alcune ricerche riguardano l'utilizzo del coke di petrolio come combustibile nelle industrie quali ad esempio quelle cementizie (Genon 2008) (Abad 2004) (Conesa 2008) (van Loo 2008) o nelle caldaie a letto fluido circolante (Chen 2007). Nel 2007 Koroneos e Dompros (Koroneos 2007) hanno effettuato uno studio sull'impatto ambientale del ciclo produttivo dei laterizi prodotti e utilizzati in Grecia. In particolare, nel loro studio hanno preso in considerazione le emissioni prodotte in ciascuna fase della produzione dei laterizi. Nel punto del ciclo produttivo in cui si utilizza il pet coke ossia nella cottura al forno dei laterizi è stata monitorata l'emissione di diverse sostanze (Figura 1) :

**FIGURA 1**

Frazione dello schema di produzione dei laterizi prodotti in Grecia studiato da Koroneos e Dompros (KORONEOS 2007). Fase del ciclo produttivo di cottura al forno dei laterizi in cui si utilizza il pet coke. Le frecce a destra indicano le emissioni di sostanze organiche in questa fase del ciclo produttivo.

Secondo Koroneos e Dompros il coke di petrolio rappresenta la principale fonte di energia (86,1%) nell'industria laterizia, rispetto al diesel (11,5%) e all'elettricità (2,4%). Gli autori affermano che l'utilizzo del coke di petrolio contribuisce fondamentalmente nelle emissioni di CO₂, SO₂ e NO_x. In particolar modo va sottolineato il fatto che negli studi gli autori non considerano la formazione di PCDD e/o PCDF per cui sembrerebbe che tale problematica sia assente o trascurabile. Va sottolineato però, che la composizione chimica del coke di petrolio (nel quale viene spesso riscontrata una significativa presenza di cloro (0,01-0,03%)), associata alle sue caratteristiche di combustione (le quali in certe circostanze portano alla presenza di alti livelli di carbonio incombusto nei prodotti della combustione stessa) rendono potenzialmente possibile la formazione e l'emissione di PCDD/PCDF come riportato anche da Pinelli nel suo lavoro (Pinelli 2003). Nel 2007 l'*OSPAR Commission* (OSPAR Commission 2007) prendendo in considerazione i prodotti minerali utilizzati durante i diversi processi di produzione, tra cui quello dei laterizi, sottolinea il fatto che viste le elevate temperature che si utilizzano nel processo di produzione dei laterizi la maggior parte delle eventuali diossine presenti nei materiali di partenza viene distrutta. Ciononostante, potrebbero formarsi diossine da un processo secondario. Prende in oltre in considerazione l'emissione durante la produzione di diversi prodotti tra cui i laterizi riportando un valore di 0,02-0,2 µg TEQ/tonnellata di prodotto. L'*OSPAR Commission* non fa riferimento ai materiali utilizzati nel ciclo produttivo, per cui non viene menzionato il coke di petrolio.

5-CONCLUSIONI

La formazione di microinquinanti organici e in particolare di PCDD e PCDF è una problematica da considerare nella maggior parte dei processi di combustione dove sono coinvolte sostanze contenenti carbonio, idrogeno, cloro e metalli pesanti di transizione. Infatti, come meglio descritto al punto 3, la presenza contemporanea di tali elementi può portare alla formazione di prodotti secondari di combustione indesiderati quali le PCDD/F. Ciò deve essere accompagnato da condizioni di esercizio degli impianti (temperatura di combustione non ottimale e combustione in difetto di ossigeno) tali da favorire la formazione di questi composti.

Altro fattore da tenere in considerazione è il ciclo produttivo in cui è utilizzato il *Pet Coke*. Nel caso specifico della Laterizi Impredil s.r.l. l'utilizzo è previsto come combustibile nei forni di cottura del laterizio in combinazione con il BTZ con temperature di esercizio superiori ai 1000°C. Pertanto se pur vero che il *Pet Coke* possa dar origine a PCDD/F in quanto presenti i precursori elementari risulta altamente improbabile che tali molecole possano essere emesse in atmosfera in quanto, come è noto, temperature superiori agli 800 °C garantiscono la distruzione pressoché totale di tutte le specie chimiche di natura organica. È bene però tener presente che la formazione di tali microinquinanti può avvenire anche nella fase di raffreddamento dei fumi prima dell'emissione in atmosfera e più precisamente nella finestra di temperatura compresa tra i 200°C e 400 °C. Inoltre, si devono considerare le capacità adsorbenti

dei materiali crudi costituenti i laterizi, in particolare le argille che danno origine a fenomeni di adsorbimento di eventuali costituenti organici.

Al momento non si hanno a disposizione dati scientifici oggettivi che consentano con un certo grado di certezza di escludere la formazione di PCDD/F nella fase di utilizzo del *Pet Coke* come combustibile. È però vero che i lavori scientifici considerati riguardanti l'utilizzo del *Pet Coke* come combustibile (ottenuti da una scrupolosa ricerca bibliografica mediante i principali motori di ricerca di pubblicazioni scientifiche) non riportano la formazione di inquinanti quali PCDD/F.

Cagliari, 12 Ottobre 2010

Il Tecnico

Dott.ssa Chim. Simona Vargiu



6- RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Abad, E. Martinez, K., Caixach, J., Rivera. *J. Environ. Sci Technol* 38 (2004): 4734-4738.
- Chen, J., Lu, X. "Progress of Petroleum Coke Combusting in circulating fluidized bed boilers - A review and future perspectives." *Resources Conservation & Recycling*, 2007: 203-216.
- Conesa, J.A, Galvez, A., Mateos, F., Martin-Gullon, I., Font. *Journal of Hazardous Materials* 158 (2008): 585-592.
- Enco Journal n.15 on Web.
- Genon, G., Brizio, E. "Perspectives and limits for cement kilns as a destination for RDF." *Waste Management*, 2008: 2375-2385.
- Hassan Al-Haj-Ibrahim, Badie I. Morsi. "Desulfurization of petroleum coke: a review,." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992: 1835-1840.
- Koroneos, C., Dompros, A. "Enviromental assessment of brick production in Greece." *Building and Enviromental*, 2007: 2114-2123.
- OSPAR Commission. "Hazardous Substances Series: OSPAR Background Document on Dioxins." 2007: 18-19.
- Pinelli, G. "Il Coke di petrolio come fonte di energia: valutazione critica." *La rivista dei combustibili e dell'industria chimica.*, 2003: 18-35.
- Speight, J.G. *Handbook of Petroleum Product Analysis*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.
- Stanmore, B.R. "Review: The formation of dioxins in combustion systems." *Combustion and Flame*, 2004: 398-427.
- van Loo. "Environmental Toxicology and Pharmacology." 25 (2008): 128-130.

81