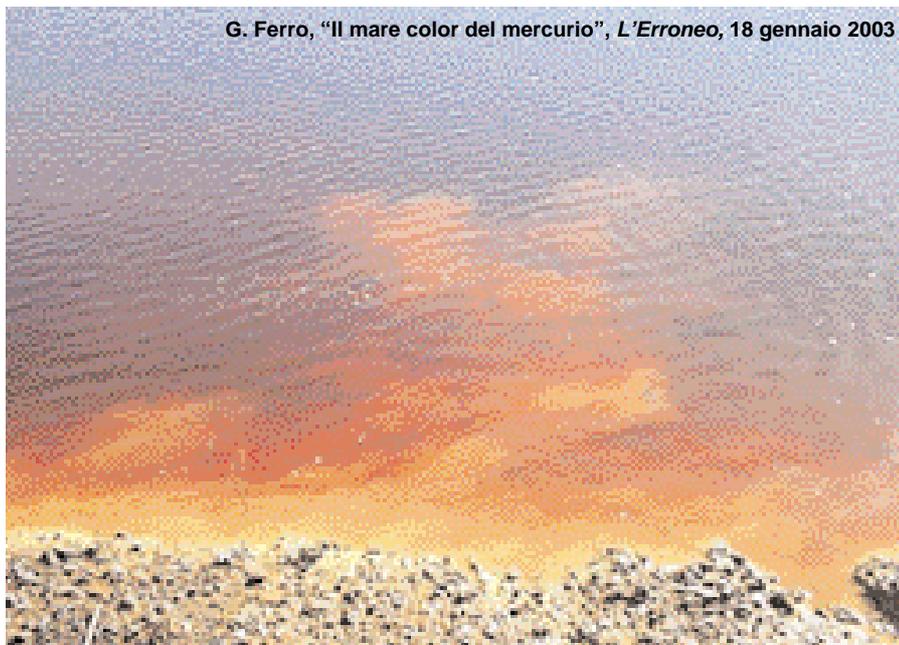


# Il cloro-soda con celle a mercurio

## È ancora accettabile per l'ambiente?

G. Ferro, "Il mare color del mercurio", L'Erroneo, 18 gennaio 2003



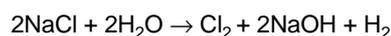
di Ferruccio Trifirò

*Le recenti vicende di Priolo hanno portato all'attenzione di molti la produzione di cloro-soda per elettrolisi di NaCl con celle a mercurio. Sono ancora attivi in Europa cinquantaquattro impianti, di cui otto in Italia, modificati nel corso degli anni per ridurre le emissioni di mercurio fino al valore di 1,3 g/t di capacità di cloro. Se si hanno le competenze necessarie, se sono stati fatti gli investimenti migliorativi, se si ha una gestione scrupolosa dell'impianto, la produzione con celle a mercurio può ancora essere accettabile dal punto di vista ambientale ed economicamente vantaggiosa per impianti ammortizzati.*

**L**e notizie apparse sui media, relative all'impatto ambientale dell'impianto cloro-soda di Priolo hanno lasciato molti di noi costernati. Si confidava che notizie di questo genere non le avremmo mai più sentite. Nell'attesa che si possa accedere ai documenti del processo giudiziario in corso, per capire la reale dimensione del problema, riporterò alcuni cenni sullo stato dell'arte nella produzione del cloro-soda, sulla locazione dei suoi siti produttivi nel nostro Paese e sull'impatto ambientale delle migliori tecnologie disponibili per gli impianti che utilizzano celle a mercurio, come quelle di Priolo. Gli impianti cloro-soda sono con lo "steam cracking" tra i processi più importanti della chimica di base e quindi strategici per l'industria chimica e farmaceutica del nostro Paese.

### Le tecnologie di produzione del cloro-soda

La produzione di cloro-soda è realizzata essenzialmente per elettrolisi del NaCl:



All'anodo si scarica il cloro ed al catodo l'idrogeno, nella soluzione rimane NaOH con NaCl non reagito. Il problema di questa reazione di elettrolisi è la migrazione all'anodo degli ioni  $\text{OH}^-$  che si accumulano in soluzione, scaricandosi al posto degli ioni  $\text{Cl}^-$ , generando ossigeno e clorati. I diversi processi si differenziano per la metodologia utilizzata per risolvere questo problema, che porta alla contaminazione dei prodotti [1-4].

Nel processo a diaframma, realizzato nel 1885, un diaframma di fibre di amianto è interposto fra la zona anodica e quella catodica, evitando così il mescolamento dell'anolita con il catolita e quindi la migrazione all'anodo degli ioni  $\text{OH}^-$ , ma solo se si mantiene bassa la concentrazione di NaOH in soluzione. Questo è uno dei punti deboli del processo, perché questa scelta porta ad un prodotto contaminato da NaCl e ad alti costi energetici di concentrazione successiva. Recentemente i diaframmi a fibre di amianto sono stati sostituiti con altri, più compatibili dal punto di vista ambientale, anche se l'uso dell'amianto nelle celle è ancora consentito dalla Comunità Europea.

Nel processo con catodi a mercurio, messo a punto nel 1892, a seguito della presenza di una sovratensione di idrogeno, si scarica il sodio che forma amalgama con il mercurio. L'amalgama passa in un secondo reattore dove viene fatta reagire con acqua in presenza di un catalizzatore (grafite attivata da molibdeno) per produrre idrossido di sodio e idrogeno. In particolare le celle De Nora permettono un consumo più spinto di salamoia, e quindi una riduzione della quantità riciclata, rispetto ad altri tipi di celle. La stessa azienda è stata anche la prima ad introdurre elettrodi per l'anodo al titanio attivato, oramai utilizzati da quasi tutti, anche nelle altre tecnologie.

Il terzo processo, quello a membrana, sviluppato nel 1970, utilizza una membrana scambiatrice di cationi a base di polimeri fluorurati, interposta fra anodo e catodo, che permette il passaggio solo degli ioni sodio. Questo processo consente una forte riduzione dei costi energetici, una buona qualità del NaOH prodotto, nessun problema ambientale ed è considerato la tecnologia BAT (best available technology). Anche De Nora

ha messo a punto e commercializza da tempo il suo processo con membrane. A partire dal 1950, dopo i casi di forte intossicazione riscontrati in Giappone, nell'isola di Minimata, da pesci contaminati da mercurio (non proveniente da impianti cloro-soda) è stata portata alla ribalta la tossicità di questo metallo (dovuto al mercurio metile formatosi per attività biologica in mezzo acquatico, molecola fortemente tossica che si accumula nei pesci predatori). Dal '70 è iniziata l'attenzione delle industrie del cloro-soda per le sue emissioni negli impianti di elettrolisi che lo utilizzavano. Nel 1984 il 40% degli impianti al mondo era ancora a celle di mercurio, mentre attualmente è solo il 18%: dopo questa data, infatti, molti impianti di questo tipo sono stati chiusi e i nuovi impianti sono stati tutti realizzati con tecnologia a membrana, che copre attualmente circa il 30% del mercato mondiale del cloro. Il rimanente della produzione mondiale è realizzato essenzialmente con processi a diaframma. In Europa su circa 86 siti produttivi 56 sono a celle a mercurio e soddisfano il 54% del mercato del cloro. In Giappone dal 1986 tutti gli impianti a mercurio sono stati chiusi. Nel 1990 la Convenzione di Parigi (Osparcom) suggerì il "phase out" degli impianti a mercurio per il 2010, ma i miglioramenti apportati ai processi (con conseguente minore impatto ambientale) e le forti ricadute negative per la competitività dell'industria chimica europea sembra che abbiano messo in discussione questa scadenza. La vita degli impianti può raggiungere i cinquantasestant'anni e anche impianti vecchi con qualche intervento migliorativo possono essere competitivi. È possibile, comunque, convertire impianti a celle di mercurio in impianti a membrana, conservando la gran parte delle componenti elettriche, con costi previsti di impianto di 500-800 euro/t di capacità di cloro, con una riduzione dei costi operativi di 30-50 euro/t di capacità di cloro.

### Il cloro-soda in Italia

La produzione di cloro-soda è legata alla nascita della stessa industria chimica nel nostro Paese [5]. L'Italia prima della

### Siti produttivi di cloro-soda in Italia nel 2003

Località	Azienda	10 <sup>3</sup> t/a
Assemini (CA)	EniChem	170
Bussi (PE)	Solvay	60
Marghera (VE)	EniChem	200
Picinisco (FR)	Eredi Zarelli	6
Pieve Vergonte (NO)	Tessenderlo	40
Priolo (SR)	EniChem	190
Rosignano (LI)	Solvay	120
Torviscosa (UD)	Snia	69
Volterra (PI)	Altair Chimica	27

seconda guerra mondiale era stata favorita, rispetto alle altre nazioni, dalla disponibilità di energia idroelettrica a basso costo e questo aveva facilitato il nascere di industrie elettrochimiche ed elettrotermiche (come quelle del carburo di calcio). Per sfruttare l'energia dei diversi corsi d'acqua, queste industrie furono localizzate vicino alle montagne e da qui si capisce il motivo della remota collocazione di alcuni insediamenti chimici attuali. Il primo impianto cloro-soda fu costruito a Bussi, per sfruttare le forti correnti dei fiumi Pescara e Tirino, verso i primi del 1900, il secondo fu costruito

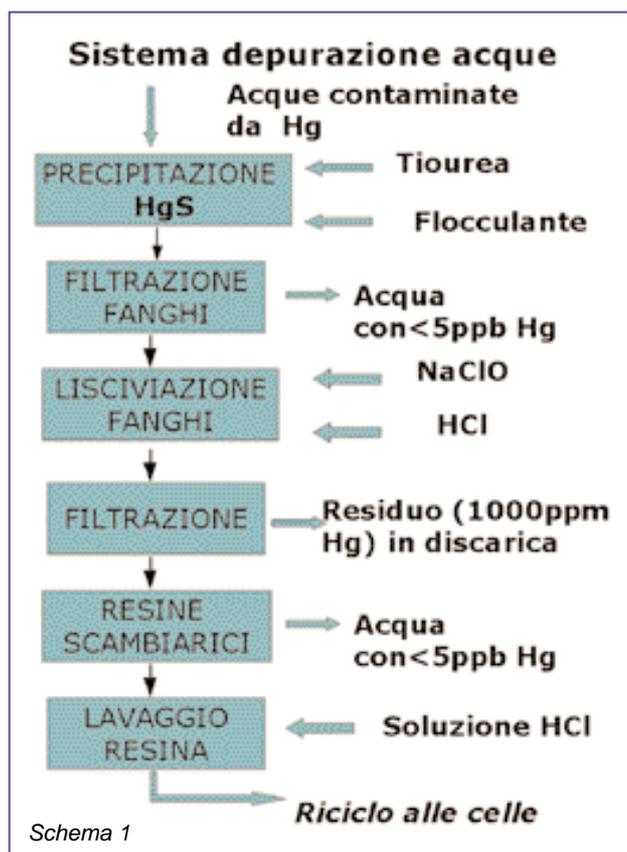
nel bresciano verso il 1907, per utilizzare le acque del fiume Caffaro (da qui il nome dell'industria omonima) ed il successivo a Pieve Vergonte, nell'alto Piemonte. Ma anche l'entrata dell'azienda elettrica Edison nella chimica è stata motivata dall'utilizzo dell'energia elettrica in processi elettrochimici.

Edison nel 1951 costruì un primo impianto cloro-soda a Marghera, un secondo nel 1957 a Mantova e qualche anno dopo un terzo a Priolo. Contemporaneamente tutte le altre industrie chimiche italiane costruirono i loro impianti cloro-soda in altre zone d'Italia, spinte dall'esigenza di produrre il cloruro di vinile. Nel 2003 risultano attivi 9 impianti (Tabella) che utilizzano tutti la tecnologia delle celle a mercurio, con eccezione di quello di Assemini (CA) che opera con celle a membrana [2].

### L'impatto ambientale degli impianti a celle a mercurio

Attualmente le emissioni di mercurio da un impianto ottimizzato sono dell'ordine di 1,3 g Hg/t di capacità di cloro ed è prevista per il 2010 la riduzione a 1 g Hg/t [1-4, 6]. Per capire quanto è stato fatto in questi ultimi anni per migliorare l'impatto ambientale degli impianti esistenti, basti ricordare che nel 1977 le emissioni di mercurio negli impianti in Europa erano dell'ordine di 16 g Hg/t di capacità di cloro ed erano dovute al contributo delle diverse sorgenti di emissioni (nei prodotti, nelle acque e nel gas di processo e nell'aria di ventilazione delle celle).

Il cloro contiene piccole quantità di cloruro mercurico che possono essere abbattute mediante lavaggi a freddo con acqua. Il contenuto di mercurio nel cloro secco e freddo può raggiungere il valore di 0,001-0,01 mg/kg di cloro. Le concentrazioni di Hg nell'idrogeno possono essere ridotte per raffreddamento ed/o adsorbimenti selettivi fino a valori di 0,001 mg/m<sup>3</sup>. I gas di processo (in genere aria) possono essere depurati come l'idrogeno. Il contenuto di mercurio nelle soluzioni di NaOH può essere portato a valori variabili da 0,1 a 0,05 ppm (mg/kg di NaOH al 50%) mediante centrifugazio-



ne o filtrazione. Le acque che vanno alla depurazione, che consistono nelle acque di processo e in quelle utilizzate nelle diverse operazioni di pulizia delle apparecchiature e della stanza delle celle, possono essere depurate riducendo a metallo ogni composto contenente mercurio o precipitandolo come solfuro di mercurio ed eliminandolo per successiva filtrazione, oppure per ossidazione del mercurio e adsorbimento su resina scambiatrice di ioni. Nello Schema 1 è riportato un esempio di trattamento. In questo modo si possono ottenere emissioni dopo il trattamento acque di 0,1 g Hg/t capacità di cloro.

L'emissione attuale più importante è quella dell'aria di ventilazione, necessaria per abbassare la temperatura delle sale delle celle a mercurio. Per diminuire il contenuto di mercurio in queste emissioni, occorre minimizzare tutte le sue fuoriuscite occasionali, anche diminuendo il numero di interventi di manutenzione, migliorando le prestazioni di tutte le apparecchiature poste all'interno della sala che contiene le celle. L'aria negli ambienti di lavoro deve rispettare concentrazioni di mercurio di 0,025 mg/m<sup>3</sup>. L'ultima possibile emissione è quella dei residui solidi, dai quali il mercurio viene prima recuperato/eliminato mediante trattamenti chimico-fisici, poi collocati in discariche per rifiuti pericolosi (in verità questa non è considerata un'emissione, se debitamente stoccati dopo opportuno trattamento). Sembra che di queste si sia interessata la magistratura a Priolo.

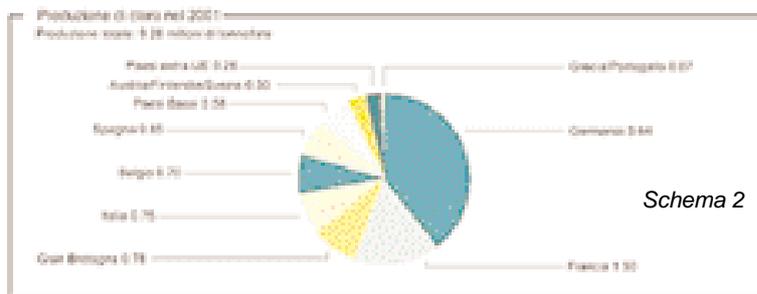
### Il mercato del cloro-soda

I campi di applicazione del cloro sono molteplici. È stato stimato che in Europa il cloro sia coinvolto nella realizzazione del 50% del fatturato chimico, nella produzione del 185% dei farmaci e nel 90% degli impianti di purificazione dell'acqua. Solo 44% circa del cloro riciccolato rimane nel prodotto, il 33% ricicla come HCl ed il rimanente viene collocato in discarica come NaCl e CaCl<sub>2</sub>.

Nella gran parte dei casi il cloro viene utilizzato per la sintesi di intermedi reattivi clorurati per prodotti che non contengono cloro. La maggiore singola utiliz-

zazione del cloro è quella del Pvc, che ne utilizza circa il 34%. Alcuni altri prodotti importanti che contengono cloro sono il policloroprene, i solventi clorurati, la cui produzione si è molto ridotta in questi ultimi anni, i cloroaromatici, utilizzati in insetticidi e farmaci, e AlCl<sub>3</sub>. Diversi sono, anche, i casi nell'industria organica in cui vengono utilizzati solo intermedi clorurati, come la produzione dei seguenti prodotti: ossido di propilene e resine epossidiche via epichloridrina, poliuretani e policarbonati via fosgene, gas, liquidi e polimeri fluorurati via reagenti clorurati, farmaceutici via acido tricloroacetico, detergenti via cloroparaffine, siliconi via clorometano e composti organofosforici via cloruro di fosforo. I casi più significativi nell'industria inorganica (dove viene utilizzato il 16% del cloro), sono la produzione di TiO<sub>2</sub> e titanio metallico, di Zr metallico e di silicio, via relativi cloruri che permettono di ottenere prodotti più puliti.

Altri settori importanti dove si utilizza il cloro sono il trattamento di disinfettante delle acque e industria della cellulosa e carta (Schema 2).



Schema 2

Anche le applicazioni della soda sono molteplici. Il 42-50% della produzione è utilizzata dall'industria chimica, che in gran parte richiede soluzioni diluite. L'industria organica utilizza la soda per reazioni di saponificazione di esterificazione ed eterificazione, per la catalisi basica e per la purificazione di emissioni acquose o gassose, mentre quell'inorganica la utilizza per la produzione di sali sodici, aggiustamenti di pH e digestione alcalina di minerali.

L'industria della carta e della cellulosa ne utilizza un altro 16% per estrazione della lignina nella produzione di cellulosa, quella tessile per la produzione della viscosa e dei detergenti per la produzione di tensioattivi e per la saponificazione di oli e grassi. Un altro 8% è utilizzato dall'industria dell'allumina per il trattamento della bauxite ed infine un 5% nella purificazione delle acque.

### Conclusioni

Tenendo conto che le emissioni consentite nell'acqua di superficie sono di 5 ppb, nell'aria di 0,05 mg/m<sup>3</sup> e la concentrazione massima in terreni contaminati di 5 ppm, non dovrebbe essere difficile rispettare questi limiti con le tecnologie attuali.

È possibile, quindi, mantenere ancora in vita gli impianti a celle di mercurio, con ridotto impatto ambientale, ma solo se si hanno le competenze appropriate, se sono stati fatti gli investimenti migliorativi necessari, se c'è una gestione scrupolosa dell'impianto e se si ha il senso etico del proprio lavoro di tecnici. Anche dal punto di vista economico impianti vecchi di più di trent'anni possono essere ancora competitivi quando hanno dimensioni medio-grandi, dove il costo dell'energia non è troppo alto, dove è richiesto un prodotto di alta qualità e non sono troppo elevati i costi di manutenzione. Il Paese ha bisogno di cloro e soda per diverse attività non solo chimiche, ed il cloro può essere utilizzato in gran parte solo in maniera captiva, infatti, il trasporto ed il commercio con l'estero sono quasi nulli. Bisogna inoltre prendere atto che le emissioni stimate di mercurio in Europa, derivanti dagli impianti cloro-soda, sono solo inferiori allo 0,1-5% (a seconda delle fonti) della somma delle emissioni naturali e di quelle derivate da attività umane. Occorre infine prendere in considerazione gli impegni dell'Unep, che sono stati ufficializzati proprio in una seduta che tenutasi a Nairobi in febbraio, per un'ulteriore riduzione di tutte le emissioni dovute ad attività umane, con l'obiettivo che l'avvelenamento da mercurio, in tutto il mondo, possa essere solo oramai una cosa del passato.

### Bibliografia

- 1) [www.eurochlor.org](http://www.eurochlor.org)
- 2) [www.cloro.org](http://www.cloro.org)
- 3) [www.unep.org](http://www.unep.org)
- 4) P. Schmittinger, Chlorine Principles and Industrial Practice, Wiley/VCH, 2000.
- 5) G. Trinchieri, Industrie chimiche chimica in Italia. Dalle origini al 2000, Arvan, Mira (VE), 2001.
- 6) [www.chem.unep.ch/mercury\\_ngo-suburochlor/eurochlor.htm](http://www.chem.unep.ch/mercury_ngo-suburochlor/eurochlor.htm)