

Luigi Guzzi, Walter Martinotti  
CESIRICERCA

Dipartimento Ambiente e Sviluppo Sostenibile  
Milano

Nicola Cardellicchio

CNR - Istituto per l'Ambiente Marino Costiero  
Taranto

n.cardellicchio@iamc.cnr.it



# EMISSIONI E CONTROLLO DEL MERCURIO NELLA GENERAZIONE TERMoeLETTRICA A CARBONE

## Parte prima: emissioni

**Nei prossimi anni, il carbone potrà rappresentare un combustibile importante in impianti termoelettrici, soprattutto in Italia in cui la politica energetica è stata finora caratterizzata dalla rinuncia alla costruzione di impianti nucleari. L'uso del carbone tuttavia potrà incontrare resistenze sotto il profilo ambientale, anche per le emissioni di inquinanti inorganici e mercurio in particolare. Nel presente articolo vengono illustrate le emissioni, attuali e previste, di mercurio derivanti da impianti di combustione a carbone.**

**N**ei prossimi decenni il carbone potrà rivestire un ruolo importante nella generazione termoelettrica, in virtù di molteplici fattori, quali:

- disponibilità per almeno altri due secoli di riserve consistenti [1];
- minore vulnerabilità degli approvvigionamenti in quanto fonte energetica meno esposta a perturbazioni geopolitiche e di mercato;
- combustibile meno costoso;
- rendimento energetico elevato (circa il 45%) delle tecnologie attuali di generazione [2].

Per l'Italia in particolare, un incremento del ricorso all'uso del carbone nella produzione di energia elettrica appare necessario se si tiene conto del fatto che la politica energetica è stata finora caratterizzata dalla rinuncia alla costruzione di impianti nucleari e che il costo del chilowattora è attualmente tra i più elevati nei Paesi dell'Unione Europea [3]. Alcuni recenti progetti (peraltro in parte da consolidare) dei principali operatori nazionali relativi alla conversione da olio combustibile a carbone di alcune centrali (Enel: Porto Tolle, Torrealvaldliga Nord, Rossano Calabro; Endesa: Fiume Santo;

Edipower: Brindisi Nord) e le dichiarazioni del vertice aziendale del principale produttore di energia elettrica [4] testimoniano l'obiettivo di ricorrere a tale combustibile in modo rilevante per ridurre significativamente le tariffe, tenendo conto che il solo combustibile rappresenta il 35-40% del prezzo di produzione dell'energia elettrica [5]. Il ricorso al carbone come combustibile nella generazione elettrica, se attraente sul piano energetico ed economico, incontra tuttavia forti resistenze sotto il profilo ambientale sia per le emissioni di particolato fine (PM10-PM2,5), di ossidi di azoto

(NOx) e di zolfo (SOx) sia a causa della quantità di CO<sub>2</sub> prodotta per unità di energia generata (più che doppia rispetto all'uso del gas naturale; 770 g/kWh contro 360 g/kWh) ed alla maggiore emissione di microinquinanti inorganici. Tra questi, in particolare, il mercurio si caratterizza per l'elevata volatilità, la sua metilazione negli ambienti acquatici ad opera dei batteri anaerobi solfato-riduttori, il bioaccumulo negli organismi acquatici e la sua biomagnificazione nei vari livelli trofici della catena alimentare. Il metilmercurio è un potente neurotossico i cui effetti si manifestano sia negli organismi acquatici sia nell'uomo a seguito del consumo alimentare soprattutto di prodotti ittici.

### Emissioni antropogeniche di mercurio

Le emissioni antropogeniche di mercurio sono dovute da una parte all'impiego di questo metallo in numerosi processi pro-

duktivati, dall'altra alla sua presenza "indesiderata" nelle materie prime di altri processi industriali. Il mercurio, infatti, per alcune caratteristiche peculiari, ha trovato ampio impiego in parecchi processi produttivi, sia come materia prima che come reagente o catalizzatore. Essendo un buon conduttore elettrico, viene utilizzato per la produzione di lampade fluorescenti, interruttori e nella realizzazione di batterie all'ossido di mercurio. Per la sua sensibilità alle variazioni di temperatura e pressione, è stato ed è impiegato per la costruzione di termometri e barometri. Nel settore odontoiatrico è stato usato nella preparazione dell'amalgama per le otturazioni dentarie.

Nei processi nei quali il mercurio entra come materia prima le emissioni possono avvenire in ciascuna delle fasi che costituiscono la vita del prodotto, dalla produzione, al trasporto, allo smaltimento finale del prodotto dismesso. Come reagente di processo una grande quantità di mercurio è

stata impiegata in primo luogo nell'industria di produzione di cloro e soda, con il metodo delle celle di mercurio; è anche ampiamente impiegato come catalizzatore, come fungicida nella lavorazione del legno, come conservante di numerosi prodotti farmaceutici. Oltre a questi processi nei quali il mercurio viene utilizzato nel ciclo produttivo, esistono numerose altre sorgenti antropogeniche, nelle quali il mercurio è solamente un componente secondario "indesiderato". Rientrano in questa tipologia tutti i processi di combustione che bruciano materiale contenente mercurio, anche a livelli di traccia.

Per l'Italia le emissioni antropogeniche di mercurio sono ricavabili dall'inventario nazionale INES (*Inventario Nazionale Emissioni e Sorgenti*) realizzato dall'APAT (*Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici*) e dal registro europeo EPER (*European Pollutant Emission Register*), predisposto dall'Agenzia Europea

**Tab. 1 - Serie storica APAT delle emissioni nazionali di mercurio**

Sorgente emissioni	Emissioni Hg (kg/anno)											
	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Energia elettrica	993	966	973	925	957	1.050	1.011	993	1.013	960	1.010	970
Incenerimento dei rifiuti	552	546	549	587	613	682	640	639	694	493	605	603
Caldaie, motori stazionari	326	297	291	298	303	300	295	300	279	277	248	235
Industrie ferro/acciaio, miniere carbone	2.491	2.411	2.365	2.443	2.463	2.610	2.295	2.434	2.480	2.322	2.566	2.557
Industrie chimiche inorganiche	1.982	1.643	1.681	1.642	1.692	1.652	1.571	2.105	1.690	1.568	1.494	1.300
Processi con contatto	3.510	3.714	3.633	3.391	3.243	3.298	3.265	3.358	3.074	2.640	2.811	2.809
Processi senza contatto	311	284	273	293	292	306	270	298	283	279	293	277
Impianti commerciali	218	228	242	250	251	264	257	263	304	366	390	426
Impianti residenziali	455	486	505	464	507	518	508	560	567	637	613	666
Raffinerie di petrolio	9	11	12	9	10	25	27	37	27	26	28	28
Trasformazione carburanti solidi	20	20	20	21	25	24	28	44	31	31	35	31
Impianti in agricoltura, foresta, acquicoltura	23	20	13	10	9	7	5	7	7	4	55	55
<b>Totale</b>	<b>10.889</b>	<b>10.627</b>	<b>10.557</b>	<b>10.334</b>	<b>10.366</b>	<b>10.735</b>	<b>10.173</b>	<b>11.038</b>	<b>10.449</b>	<b>9.604</b>	<b>10.146</b>	<b>9.958</b>

N.B.: non sono comprese le emissioni di mercurio dalle attività di sfruttamento dell'energia geotermica in quanto assimilate a sorgenti naturali

per l'Ambiente (EEA) in applicazione della direttiva europea IPPC 96/61/EC (*Integrated Pollution Prevention and Control*).

## Inventario APAT

L'APAT, in qualità di "National reference centre" dell'Agenzia Europea per l'Ambiente, realizza il censimento e l'inventario nazionale delle emissioni in atmosfera che viene correntemente utilizzato per verificare il rispetto degli impegni che l'Italia ha assunto a livello internazionale per la protezione dell'ambiente atmosferico (*Convenzione quadro sui cambiamenti climatici, Convenzione di Ginevra sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero, Direttive europee sulla limitazione delle emissioni*).

Gli inquinanti considerati nel censimento sono quelli che contribuiscono sia ai processi di acidificazione e di eutrofizzazione delle acque (come SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, COVNM, NH<sub>3</sub>) che ai cambiamenti climatici (come CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O e i gas fluorurati). Sono inoltre stimate le emissioni di benzene, di particolato fine (PM10), nonché dei principali metalli pesanti, come Pb, Cd, Hg, e delle

sostanze organiche persistenti come le diossine e gli idrocarburi policiclici aromatici. In questo contesto l'APAT ha prodotto la serie storica delle emissioni di mercurio in Italia per gli anni dal 1990 al 2001 riportata nella Tab. 1. L'esame della Tabella consente di evidenziare un andamento tendenzialmente in diminuzione. Le categorie di sorgenti che a livello nazionale contribuiscono in misura maggiore sono individuabili nei processi con contatto (28-32%), produzione industriale di ferro ed acciaio (22-26%) e produzione nelle industrie chimiche inorganiche (15-19%). La produzione di energia elettrica pubblica si è mantenuta nel decennio al quarto posto per importanza con un contributo pari a circa il 10% delle emissioni totali nazionali.

## Registro EPER

Nell'ambito della Direttiva IPPC 96/61/CE è prevista la realizzazione di inventari delle emissioni attraverso l'obbligo per i gestori degli impianti in esercizio di trasmettere annualmente al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, per il tramite

dell'APAT, i dati caratteristici relativi alle emissioni in aria ed in acqua quando le emissioni superano determinati valori soglia. I valori dei vari impianti vengono trasmessi all'Agenzia Europea per l'Ambiente che, sulla loro base, predispone un registro delle emissioni dei Paesi europei, consultabile sul sito Internet <http://eper.eea.eu.int/eper> [6]. I dati disponibili per l'Italia riguardano le emissioni dell'anno 2001 ed interessano 672 complessi IPPC. Nella Fig. 1 sono riportate le percentuali di ciascuna macrocategoria IPPC sul totale delle emissioni in aria. Nella Fig. 2 è illustrata la localizzazione territoriale delle principali sorgenti italiane (centrali termoelettriche ed altri complessi IPCC) di mercurio in atmosfera ottenuta elaborando le informazioni di dettaglio contenute nel registro europeo EPER.

## Speciazione del mercurio nella combustione

### Concentrazione di mercurio nel carbone

Limitatamente al carbone bituminoso, cioè al carbone maggiormente utilizzato (circa il 53%) negli impianti di generazione in Europa [7, 8], la concentrazione del mercurio è compresa tra 0,03-0,35 mg/kg [9]. La variabilità di tale concentrazione è funzione soprattutto della provenienza geografica (talvolta anche della singola miniera) del carbone.

Secondo alcuni [9], le più basse concentrazioni si riscontrano nel carbone bituminoso proveniente dall'Indonesia, dalla Colombia e dalla Russia, le più elevate nel carbone degli USA, della Cina, della Germania e della Polonia; secondo altri [10] le più basse concentrazioni si riscontrano nel carbone dell'Australia e del Canada, le più elevate in quello della Polonia, degli USA e dell'Europa (Tab. 2). La provenienza

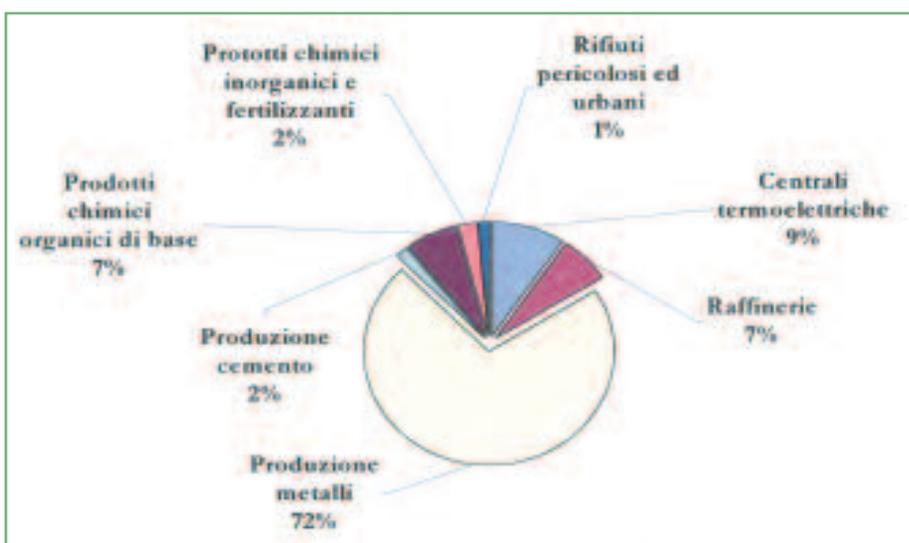


Fig. 1 - Percentuale di ciascuna tipologia di attività IPPC sul totale delle emissioni di mercurio in aria (elaborazione da [6])

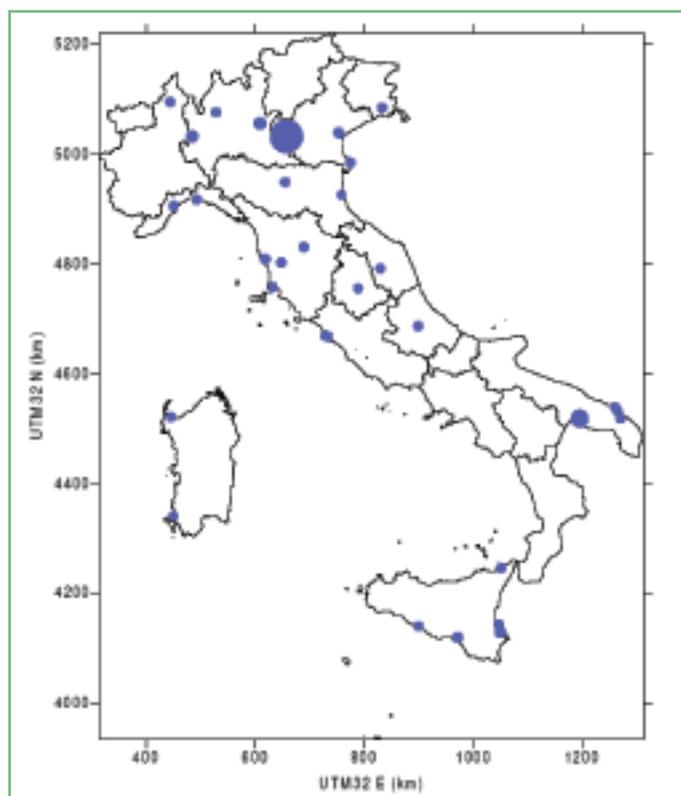


Fig. 2 - Emissioni in atmosfera di Hg dai principali "complessi IPPC" (centrali termoelettriche ed altri impianti) nell'anno 2001 (elaborazione da [6])

geografica delle importazioni di carbone in Italia è assai diversificata: ad esempio, nel 2003 le importazioni sono state di 14.281.000 t e sono avvenute da 7 Paesi (Fig. 3): Sud Africa (33%), Indonesia (31%), Colombia (19%), Russia (9,9%), Venezuela (4%), Cina (3%) e Polonia (0,1%) [11]. La concentrazione media di mercurio nel carbone sudafricano e colombiano importato in Italia, che rappresentano circa il 50% del carbone utilizzato negli impianti termoelettrici, è risultata rispettivamente di 0,19 mg/kg e di 0,09 mg/kg [12].

#### Forme chimiche emesse

All'atto della combustione il mercurio presente nel carbone si converte completamente a mercurio elementare Hg(0), che, per l'elevata volatilità, si trasferisce quanti-

tativamente nella fase gassosa. Il mercurio elementare Hg(0) può quindi ossidarsi a Hg(II) (ad esempio:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgSO}_4$ ) sia in fase omogenea che tramite interazione con il particolato. Tra le diverse forme ossidate, il cloruro di mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ) è senz'altro la forma prevalente in quanto anche i tenori più bassi di cloro nel carbone risultano comunque in eccesso e tali da garantire la formazione di  $\text{HgCl}_2$  [9]. Le forme ossidate possono essere in

parte adsorbite dal particolato delle ceneri volanti [13].

Negli impianti termoelettrici il mercurio è

emesso in atmosfera come Hg(0) = mercurio elementare in fase vapore, Hg(II) = mercurio divalente in fase gassosa, Hg(p) = mercurio associato al particolato. In Tab. 3 sono riportate sia alcune stime sulle percentuali medie delle tre forme chimico-fisiche del mercurio nelle emissioni degli impianti di generazione a carbone degli USA derivanti da indagini sperimentali condotte dall'Environmental Protection Agency e da Istituzioni/Enti di ricerca privati [14-17], sia i dati medi dichiarati dall'Enel [18]. Dalla Tabella emerge che nelle centrali statunitensi per Hg(0) ed Hg(II) "mediamente" le percentuali non differiscono molto tra loro, mentre per Hg(p) le differenze sono invece rilevanti (dal 2% al 20%). I dati Enel sono nettamente diversi da quelli delle centrali americane per effetto soprattutto dell'adozione di sistemi di abbattimento degli ossidi di azoto ( $\text{DeNO}_x$ ), che favoriscono la trasformazione di Hg(0) in Hg(II) che viene "trattenuto" dall'azione combinata dei precipitatori elettrostatici (PE) e dei desolfatori ( $\text{DeSO}_x$ ).

I dati relativi ai singoli impianti differiscono significativamente sia tra loro sia tra le varie

Tab. 2 - Concentrazione di mercurio in carboni bituminosi (9, 10)

Concentrazione Hg (mg/kg)			
Meij et al., 2002		Jtkonen e Jantunen, 1989	
Indonesia	0,04±0,02	Australia	0,04
Nuova Zelanda	0,05	-	-
Colombia	0,06±0,03	Canada	0,05
Russia (Kuzbass)	0,06	Polonia	0,09
Australia	0,08±0,06	USA	0,11
Venezuela	0,08	Russia	0,12
Sud Africa	0,09±0,02	Europa	0,13
Norvegia (Spitsbergen)	0,14	-	-
USA (Est)	0,14±0,12	-	-
Cina	0,15	-	-
Germania (Ruhr)	0,16	-	-
Polonia	0,35±0,55	-	-

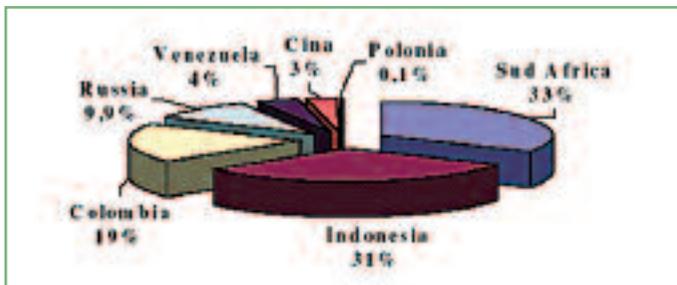


Fig. 3 - Provenienza delle importazioni di carbone nel 2003 [11]

unità dello stesso impianto in funzione di molteplici fattori, quali la localizzazione geografica (continentale, marino costiera), il tipo di carbone utilizzato (lignite, bituminoso, sub-bituminoso), l'altezza del camino, i dispositivi di abbattimento delle emissioni adottati, l'orografia circostante il sito, le condizioni meteorologiche [14, 19].

### Deposizione del mercurio

Le diverse forme chimico-fisiche del mercurio emesse in atmosfera sono diversamente soggette a processi di trasformazione, trasporto e deposizione: tali processi determinano l'area territoriale potenzialmente influenzata, da quella locale e regionale a quella globale [20, 21].

Il mercurio elementare è relativamente inerte

infatti stimato che il tempo di residenza in atmosfera sia compreso tra 0,3 e 2 anni [20]. Il mercurio divalente in fase gassosa e/o associato al particolato atmosferico è soggetto invece a processi di rimozione dall'atmosfera molto più rapidi, con velocità di deposizione che possono essere di 1-5 cm/s [22]. Il mercurio divalente gassoso è rapidamente depositato per "scavenging" da parte delle piogge, o a secco, principalmente per interazione con le superfici del comparto terrestre (foglie, suolo, acque superficiali). In forma particellata, può depositare a secco a velocità significative, dipendenti dalle condizioni atmosferiche e dalla dimensione delle particelle, oppure essere soggetto a deposizioni umide, in seguito allo "scavenging" esercitato dalle

ed altamente volatili precipitazioni. Complessivamente il mercurio per cui entra in atmosfera e può essere trasportato dalle correnti su lunghe distanze (dell'ordine di migliaia di chilometri) e la deposizione avviene in tempi lunghi; è stato

precipitazioni. Complessivamente il mercurio divalente in fase gassosa viene rimosso dall'atmosfera con maggior efficienza rispetto a quello legato al particolato [21]. Del mercurio elementare emesso in atmosfera, si considera che possa ricadere, su una scala locale e regionale, la frazione che subisce trasformazioni [ossidandosi a Hg(II)] o viene associata al particolato. Alcune ricerche hanno infatti evidenziato che il mercurio elementare presente nelle emissioni può essere convertito a mercurio divalente [23] e quindi contribuire all'inquinamento locale e regionale. Questo processo si verifica principalmente nelle zone costiere in presenza di elevate concentrazioni di aerosol. L'emissione di ossidanti da parte degli impianti, congiuntamente alle elevate temperature di emissione, costituisce un elemento che favorisce l'ossidazione del mercurio elementare [24].

Il mercurio Hg(II) che viene effettivamente depositato su scala locale/regionale dipende dall'entità delle deposizioni umide e secche che ne attuano la rimozione dall'atmosfera. Secondo varie stime il 50% circa delle emissioni antropogeniche entra nel ciclo del mercurio a scala globale, mentre il restante 50% ricade a scala locale e regionale [25]. La frazione che resta allo stato elementare gassoso entra nel ciclo globale dal momento che non è solubile in acqua.

**Ringraziamenti:** Le attività di ricerca sono state finanziate dal Fondo "Ricerca di Sistema per il settore elettrico nazionale" istituito con Decreto Ministero dell'Industria DM 26/1/2000.

**Tab. 3 - Percentuali medie delle forme chimico-fisiche di mercurio emesse dagli impianti a carbone statunitensi ed italiani (14-18)**

Specie Hg	EPA	EPRI	Pacyna et al.	Feely et al.	Enel
Hg(0)	50%	58%	50%	54%	72%
Hg(II)	30%	40%	40%	43%	-
Hg(p)	20%	2%	10%	3%	28%

### Mercury Emissions and Control in Coal Thermoelectric Plants.

#### Part 1: Emissions

*In the next years, coal will be an important fuel in thermo-electrical plants, especially in Italy where the energy policy is based upon avoiding the building of nuclear plants. The use of coal will have the opposition of environmental associations, also because of its emissions of inorganic pollutants such as mercury. In this paper we examine actual and expected mercury emissions values from coal combustion plants.*

ABSTRACT

## Bibliografia

- [1] Statistical Review of World Energy 2004, British Petroleum, London, pag. 44.
- [2] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants. Draft March 2003. Commission of the European Communities, Directorate JRC, European IPPC Bureau, Seville, pag. 567.
- [3] Relazione annuale sullo stato dei servizi e sulla attività svolta, Autorità per l'Energia Elettrica ed il Gas, Roma, 6 luglio 2004, pag. 366.
- [4] Dichiarazioni dell'Amministratore Delegato dell'Enel, *Panorama*, 2 settembre 2004.
- [5] La competitività nei nuovi mercati liberalizzati. Presentazione Enel, in Congresso Internazionale Energia e Ambiente, Sorrento, 30 settembre-2 ottobre 2004.
- [6] European Pollutants Emission Register, European Environmental Agency, 2004, <http://eper.eea.eu.int/eper>.
- [7] Energy balances of OECD countries, International Energy Agency, 2003, Paris.
- [8] Communication from the Commission to the Council and the European Parliament on Community Strategy concerning mercury. Extended impact assessment. Commission of the European Communities, COM(2005) 20 final, Annex SEC (2005)101, Brussels, pag. 170.
- [9] R.L. Meij *et al.*, *Journal Air and Waste Management Association*, 2002, **52**, 912.
- [10] A. Jtkonen, M.J. Jantunen, The properties of fly ash and fly ash mutagenity, 1989, citato in Draft Reference Document on Best Available Techniques for large combustion plants, March 2003, JRC Seville (Spain), pag. 540.
- [11] Importazione in Italia di merce. Analisi per carbone "steam", Istituto Centrale di Statistica, 2004, Roma.
- [12] Elementi tecnici per la predisposizione di scenari di emissione del sistema elettrico, Comunicazione CESI al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, maggio 2005.
- [13] T.D. Brown *et al.*, *Journal Air and Waste Management Association*, 1999, 1.
- [14] Locating and estimating air emissions from sources of mercury and mercury compounds, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, EPA-454/R-97-012, 1997, Washington, DC, pag. 172.
- [15] An assessment of mercury emissions from US coal-fired power plants. Final Report. Electric Power Research Institute, Report 1000608, in Mercury comment to EPA, Hubbard Brook Research Foundation, (USA), 2004, [www.hubbardbrook.org](http://www.hubbardbrook.org).
- [16] J.M. Pacyna *et al.*, *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(1), S 109.
- [17] T.J. Feely *et al.*, A review of DOE/NETL's Mercury control technology Research and Development Program for coal-fired power plants, [www.netl.doe.gov/events/03conferences/mercury](http://www.netl.doe.gov/events/03conferences/mercury).
- [18] Il mercato elettrico italiano ed europeo. Ambiente ed innovazione tecnologica. Enel, San Casciano in Bagni, 6-8 giugno 2003.
- [19] Mercury emissions from coal-fired power plants. The case for regulatory action. Northeast States for Co-ordinated Air Use Management, 2003, Boston (USA), pag. 44.
- [20] Mercury Study Report to Congress. Vol. III: Fate and transport of mercury in the environment. U.S. Environmental Protection Agency, EPA-452/R-97-005, 1997, pag. 323.
- [21] Ambient air pollution by mercury (Hg). Position Paper, European Commission, pag. 210.
- [22] M.S. Landis, Assessing the atmospheric deposition of mercury to Lake Michigan, University of Michigan (USA), 1998.
- [23] S.E. Lindberg *et al.*, *Environmental Science Technology*, 2002, **36**, 1245.
- [24] Mercury comment to EPA. Hubbard Brook Research Foundation, 2004, [www.hubbardbrook.org](http://www.hubbardbrook.org).
- [25] C.J. Kaleri, Implementation issues: Mercury transport and fate combustion risk in Region 6. US Environmental Protection Agency, Region 6, 2004, pag. 12.