

PROCESSO INNOVATIVO PER LA RIMOZIONE DELLO ZOLFO

CAMPAGNA DI TEST E VALIDAZIONE DELLA TECNOLOGIA

L'acidificazione e l' SO_2 atmosferico hanno molti effetti sulla salute umana, danneggiano gli ecosistemi sensibili e riducono la biodiversità. L'emissione di anidride solforosa dalle raffinerie ed in particolare dalle unità Fcc (Fluid Catalytic Cracking) è limitata dall'utilizzo sia di cariche con bassa percentuale di zolfo, sia di tecniche di desolforazione dei fumi di combustione. A tal fine sono utilizzati soda caustica e limestone per l'assorbimento di SO_2 . Sebbene siano considerate Bat (Best Available Technique), i processi provocano rilevanti impatti ambientali, causati dalla produzione di una elevata quantità di scarichi liquidi e solidi.

La tecnologia innovativa usata da Eni si basa sull'impiego di una soluzione assorbente che può essere rigenerata (brevetto Belco/Labsorb). La rigenerazione permette di ridurre le pressioni ambientali rispetto alle Bat di desolforazione installate a valle dell'unità Fcc, raggiungendo una bassa produzione di effluenti liquidi e rifiuti solidi da inviare a smaltimento. I risultati raggiunti da questa tecnologia risultano essere molto interessanti in quanto stabiliscono i benefici ambientali ed economici.

Acidification and atmospheric SO_2 have several effects upon human health, damage sensitive ecosystem and reduce biodiversity. The SO_2 emission from refineries and in particular from Fcc (Fluid Catalytic Cracking) plants has been hindered by low sulphur charges and applying flue gas desulphurisation techniques. To this aim, alkali is used to absorb SO_2 . Even though it is considered a Best Available Technique (Bat), every process results in a relevant environmental impact, caused by liquid and solid waste production. The innovative technology used by Eni is based on an absorbing buffer which can be regenerated (Belco/Labsorb patented). This solution contains sodium hydroxide and phosphoric acid. It allows an overall environmental impact considerably lower than existing Bats for the Fcc flue gas desulphurisation, included in Brefs issued by the Ipts of Seville. In fact, the buffer regeneration allows to achieve a negligible environmental impact, both in terms of liquid effluents and in terms of solid waste, generated by the SO_2 absorption reaction. The buffer regeneration process is based on the evaporation of the solution coming from the Fcc flue gas desulphurisation, and on the following stripping steps. The process gives a gaseous stream, containing SO_2 sent to the sulphur recovery unit, the regenerative buffer, which can be recycled to the Fcc flue gas desulphurisation and a minor solid waste. The results achieved from the application of this technology point out interesting environmental and economical benefits.

La raffineria è un sito industriale che tratta grandi quantità di materie prime e prodotti, consumando energia ed acqua in maniera intensiva. Durante i processi di raffinazione e di stoccaggio genera emissioni in atmosfera, acqua e suolo al punto tale che la tutela dell'ambiente è diventata, negli ultimi decenni, un problema rilevante, tanto da assorbire notevoli risorse economiche ed umane.

Tuttavia, grazie all'impegno assunto in materia di riduzione del-

l'inquinamento, le emissioni generate dalle raffinerie per tonnellata di grezzo trattata sono diminuite e continueranno a diminuire anche nei prossimi anni. Tutti gli sforzi condotti dalle raffinerie nel settore ambientale permettono di avvicinarsi allo "sviluppo sostenibile" necessario per il rispetto delle generazioni future.

Le emissioni di zolfo in particolare costituiscono da sempre un problema di rilievo per le raffinerie vista la quantità prodotta e la connessione con le piogge acide.

Tutti i grezzi contengono composti solforati: di conseguenza, lo zolfo è inevitabilmente immesso in atmosfera sotto forma di SO_2 e SO_3 . La concentrazione di SO_2 media nelle raffinerie europee varia tra 226 e 2.064 mg/Nm³ di fumi. Le emissioni risultano comprese tra 49 e 10.000 t/anno e le emissioni specifiche sono circa 30 - 6.000 t SO_2 /Mt grezzo. Le fonti di emissione di SO_x sono i forni di processo, le turbine a gas, le unità di recupero dello zolfo (Sru), gli inceneritori, le opera-

Nota

P. Berbenni, S. Cattoglio, Politecnico di Milano, Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Ambientale, Infrastrutture varie e Rilevamento.

PROCESSO	REAGENTE	PRODOTTI	SETTORE
Wellman-Lord	Na_2SO_3 e NaOH	SO_2	Boiler ed impianti chimici
Ossido di magnesio	MgO	SO_2	Boiler ad oli combustibili e carbone
Carbon Adsorption	Carbone attivo	SO_2	Boiler ad oli combustibili e carbone
Ossido di Rame	CuO	SO_2	Impianti dimostrativi

zioni di "decoking", le unità di trattamento e i rigeneratori dell'impianto Fcc (Fluid Catalytic Cracking) [1]. Proprio questo ultimo è un impianto chiave per la raffinazione che permette di ottenere prodotti pregiati da cariche con ridotto valore economico, ma risulta emettere circa il 15 - 30% di anidride solforosa rispetto alle emissioni totali di raffineria [1, 2]. La produzione di SO_2 avviene durante la rigenerazione del catalizzatore per mezzo della combustione del residuo carbonioso e dello zolfo depositatosi sulla sua superficie (la cui quantità dipende dal contenuto presente nella carica dell'impianto). Tale impatto ambientale è destinato ad aumentare in futuro a causa dell'andamento del mercato dei grezzi che prevede un innalzamento del prezzo di acquisto dei grezzi a basso tenore di zolfo e una riduzione di quelli Atz (alto tenore di zolfo). Quindi inserire questo tipo di greggio all'interno del ciclo di lavorazione di raffineria, fermi restando i limiti imposti dagli impianti a valle della distillazione (tenore in metalli, carbone ecc.), significa diminuire la dipendenza degli impianti da particolari grezzi ed aumentare la produzione di prodotto richiesto dal mercato utilizzando materie prime meno pregiate e meno costose.

A seguito di tale politica di gestione produttiva, si ha un aumento della quantità totale di anidride solforosa immessa in atmosfera. Queste emissioni di raffineria sono controllate da ciò che è conosciuto come concetto di "bolla". Esso si riferisce generalmente alle emissioni di ossidi di zolfo, ma può essere anche utilizzato per altri inquinanti atmosferici (NO_x , CO, polveri e metalli). Si tratta di un indice di regolazione applicato in molte raffinerie europee e consiste nel considerare le emissioni di raffineria un tutt'uno, cioè come se provenissero da un unico cammino virtuale. L'applicazione di questo concetto alle raffinerie è giustifi-

cato dalla complessità di tali siti industriali sia per quel che riguarda il numero delle sorgenti di emissioni, sia per quel che riguarda i complessi legami intercorrenti tra tipo di cariche trattate, tecnologie utilizzate ecc. Nasce la necessità di limitare le emissioni di anidride solforosa per rispettare i limiti di legge e dare alla raffineria una maggiore flessibilità di fronte al bisogno di ampliare il ciclo produttivo, mettendo in marcia nuove unità e utilizzando grezzi che determinano un aumento di inquinanti prodotti [1].

Per far fronte ad una richiesta economica e produttiva che causa un'elevata pressione ambientale, le raffinerie installano impianti di desolforazione fumi, che sono largamente usate per controllare le emissioni di anidride solforosa dagli impianti di combustione. È disponibile una varietà di processi, che si differenziano a seconda del tipo di agente chimico utilizzato, della possibilità di rigenerare la soluzione assorbente (Tabella 1) o meno (Tabella 2) e dei prodotti generati (gesso, solfiti/solfati di sodio). Inoltre, per ogni processo, esistono diverse varianti a seconda del tipo di equipaggiamento impiegato (colonne di assorbimento, venturi ecc.).

Tabella 1
Processi
di desolforazione
rigenerativi [1, 3]

I principali processi sono ad umido, ma esistono anche processi a secco [1, 3].

Tutte queste tecnologie vengono descritte nel Bref (Best Available Technique REference document) applicato alle raffinerie. Le Bat vengono definite come le tecniche più efficienti nel raggiungimento di alti livelli di protezione dell'ambiente sviluppate in un determinato settore industriale, sotto condizioni economiche e tecniche favorevoli all'implementazione [1].

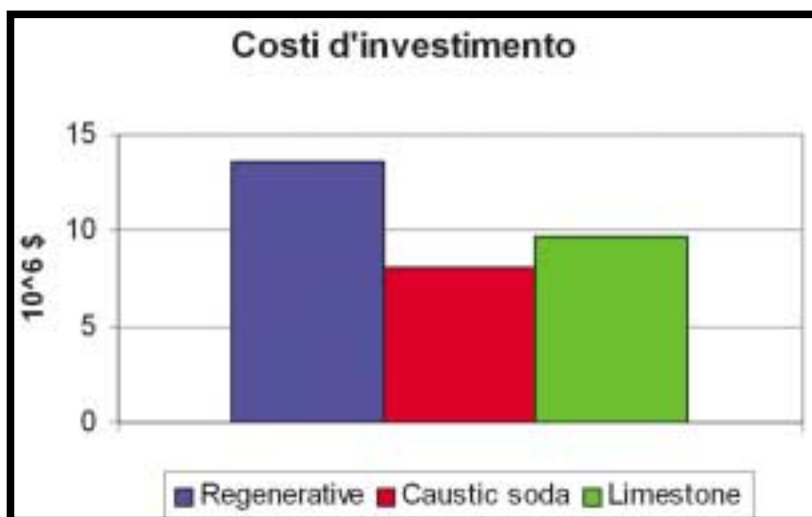
Tecnologia innovativa per l'impianto Eni

La raffineria di Sannazzaro de' Burgondi ha costruito un impianto di desolforazione fumi, che provengono dall'impianto Fcc, caratterizzata da una sezione di rigenerazione della soluzione assorbente.

Si tratta del primo impianto tecnologico realizzato nel mondo, peraltro brevettato, che è in grado di ridurre l'anidride solforosa nei fumi di combustione, utilizzando una soluzione assorbente rigenerabile di sali di fosfato di sodio.

Per la tipologia dell'impianto, alla rimozione del gas segue la simultanea riduzione delle polveri residue del catalizzatore, ancora presente a valle del precipitatore elettrostatico. Si ha, quindi, come effetto secondario l'affinamento dell'abbattimento del particolato più fine. L'unità è progettata per trattare una portata di fumi di 180.000 Nm^3/h ed una concentrazione di SO_2 in ingresso compresa tra 1.700 e 3.000 mg/Nm^3 .

Costi
d'investimento
relativi
ai processi
di desolforazione
e [13-16]



Belco Technologies Corporation (Belco) è il licenziatario dell'unità, progettata sulla base delle tecnologie Lab, Sa (Lione, Francia) conosciute come Edv (Electro-Dynamic Venturi) e Labsorb. L'unità è costituita da differenti aree funzionali.

Sezione di Lavaggio

In tale sezione avviene il processo di lavaggio e di assorbimento dei gas. Dopo le operazioni di raffreddamento, saturazione e depolverazione dei fumi, condotte nella parte inferiore della torre di lavaggio per mezzo d'acqua, l'assorbimento è condotto ponendo in contatto il flusso gassoso da trattare ed il liquido assorbente, spruzzato da ugelli.

È di tipo chimico poiché la soluzione utilizzata contiene sostanze, che sono idrossido di sodio (NaOH) e acido fosforico (H_3PO_4), in grado di reagire con la componente da rimuovere. I trascinamenti di soluzione sono separati dai fumi tramite sedici cicloni, chiamati "cyclolabs". La soluzione esausta e ricca di SO_2 assorbita è inviata alla sezione di stoccaggio e successivamente a quella di rigenerazione, mentre i fumi sono immessi in atmosfera.

Sezione di Rigenerazione

La soluzione esausta, in uscita dall'assorbitore, contenente i componenti assorbiti, viene rigenerata e riutilizzata. Il processo rigenerativo rappresenta proprio l'innovazione di questa unità, poiché comporta molti vantaggi ambientali e di gestione dell'impianto.

Il processo di rigenerazione consiste in un circuito di evaporazione, costituito da uno scambiatore di calore, tramite il quale è liberata allo stato gassoso la SO_2 assorbita, evaporata l'acqua, e sono cristallizzati i sali di fosfato e solfato di sodio, una pompa di ricircolo e un separatore che divide il flusso gassoso (SO_2 e vapore acqueo) da quello liquido.

La corrente separata giunge ad uno stripper, che rimuove l'acqua ed invia l'anidride solforosa ad un impianto di recupero zolfo solido. I cristalli formati nella soluzione assorbente durante la rigenerazione, sono filtrati e

PROCESSO	REAGENTE	PRODOTTI	SETTORE
Limestone	$CaCO_3$	$CaSO_3/CaSO_4$	Carbone e petrolio (Fcc)
Lime	CaO	$CaSO_3/CaSO_4$	Carbone e petrolio (Fcc)
Caustic soda	NaOH	Na_2SO_4	Carbone e petrolio (Fcc)
Dual Alkali	NaOH (Na_2CO_3) e CaO ($CaCO_3$)	$CaSO_3/CaSO_4$	Boiler a carbone

smaltiti. La soluzione rigenerata è riutilizzata nella torre di lavaggio dei fumi di combustione per la rimozione di SO_2 .

Sezione di Stoccaggio

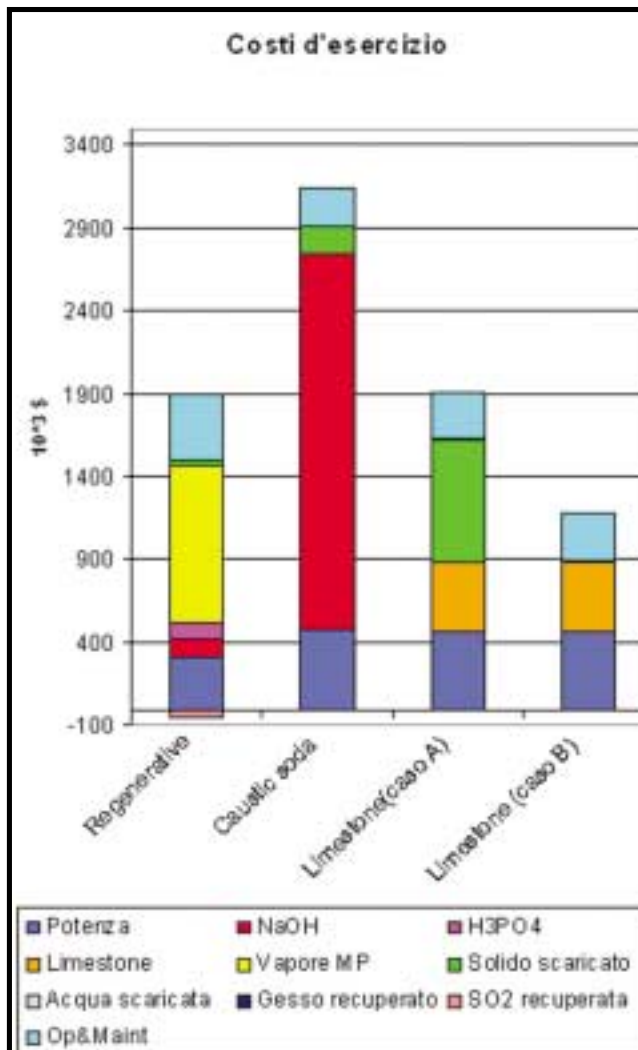
È costituita dal serbatoio di stoccaggio della soluzione esausta, della soluzione rigenerata e dell'acido fosforico [3].

Test e validazione della tecnologia

Per stabilire e quantificare i be-

Tabella 2 - Processi di desolfurazione non rigenerativi [1, 3, 4].

Costi d'esercizio relativi ai processi di desolfurazione



nefici che l'impianto permette di ottenere, è stata condotta una campagna di test che ha coinvolto sia la sezione di scrubbing sia quella di rigenerazione. Le efficienze ambientali sono i criteri principali per determinare la qualità dell'impianto e si sviluppano nei tre comparti aria, acqua e suolo. La rimozione dell'anidride solforosa, raggiunta durante la marcia, è del 85% con concentrazioni in uscita inferiori ai 550 mg/Nm³, ma l'impianto è in grado di raggiungere abbattimenti superiori. L'unità di desolfurazione è caratterizzata da impatto trascurabile in termini di scarichi liquidi, pari a 1 t/h. Si tratta dell'acqua della torre di assorbimento, scaricata per controllare e mantenere costante la concentrazione dei solidi totali e dei cloruri.

L'efficienza della sezione di rigenerazione è elevata e permette di ridurre gli impatti ambientali sul comparto suolo: la produzione di solido di scarto (solfati e fosfati di sodio) è molto ridotta, corrispondente ad una produzione annua di 200 t/anno, che è resa possibile da un recupero del 96% di anidride solforosa entrante nella sezione con la soluzione assorbente esausta. Percentualmente la quantità di anidride solforosa che giunge alla sezione di rigenerazione si trasforma in zolfo elementare e rifiuto solido. Maggiore è il recupero, minore è la produzione di solfati e fosfati da smaltire e quindi il costo connesso ad essi [2].

Tutti questi valori rappresentano un elevato miglioramento rispetto alle tecnologie di desolfurazione con affermate applicazioni a valle dell'impianto Fcc. Quelle più comuni e diffuse nel settore sono i processi che utilizzano soda caustica e limestone ad ossidazione forzata. Entrambi i sistemi non sono rigenerativi, quindi, la soluzione assorbente esausta non è più utilizzabile ed è scaricata. Il processo limestone utilizza come soluzione assorbente un fango di limestone (carbonato di calcio) ed acqua e generalmente è iniettato ossigeno durante il lavaggio.

I prodotti comprendono gesso ($CaSO_4 \cdot 2 H_2O$), risultante dall'ossidazione del solfito di calcio, e solfito di calcio semi-idrato

($\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), risultante dall'assorbimento della SO_2 ma non dall'ossidazione [6]. Il processo a soda caustica impiega una soluzione di idrossido di sodio che rimuove l'anidride solforosa generando solfati e solfiti di sodio [7]. Un confronto tra le pressioni ambientali dei tre processi funzionanti, a progetto, per garantire l'85% di rimozione di SO_2 dei fumi, è presentato in Tabella 3. Come si osserva il consumo di reagenti è massimo nel processo a soda caustica, seguito dal limestone e infine dall'impianto rigenerativo. Questo risparmio di materia prima dell'unità costruita in raffineria è determinato dal fatto che è possibile rigenerare la soluzione assorbente e sfocia, oltre che in un vantaggio sulla spesa per l'acquisto dei reagenti, anche in una limitata produzione di solidi. Infatti permette di ridurre del 95% la produzione di solidi da smaltire rispetto alla tecnologia limestone, dove il prodotto non è venduto ma inviato in discarica e dell'80% rispetto all'altro processo. Il gesso può, però,

Tabella 3 -
Confronto
tra tre processi
di desolfurazione
fumi provenienti
dall'impianto Fcc
[3, 16]

essere impiegato come base di strade, inerti del calcestruzzo ecc., ma è anche una sostanza vendibile: vi è un mercato del cemento industriale che utilizza il prodotto di tale tecnologia. Ovviamente questa possibilità è fornita solo nel caso esista nella zona un cementificio, visti i costi di trasporto che una quantità di solido così elevata comporta. A limitare la vendibilità è inoltre la purezza e la qualità del prodotto che deve incontrare i requisiti dell'industria. Un altro potenziale ostacolo alla commercializzazione è che la programmazione di marcia dell'unità di desolfurazione spesso non coincide con quella del cementificio. Questi ultimi hanno capacità di stoccaggio per assorbire il flusso di gesso in ingresso ed in uscita all'impianto, ma sfortunatamente sia i cementifici, sia gli impianti di raffineria, non sono operativi 365 giorni all'anno. Ad esempio l'impianto di lavaggio del flue gas è soggetto a problemi di intasamento che rendono necessarie frequenti manutenzioni, almeno

una volta all'anno, ed è normalmente applicato per la produzione di materiali costruttivi [8, 9]. Per quanto riguarda gli altri due impianti, il solido viene smaltito in discariche apposite. L'inertizzazione è resa necessaria per la presenza di catalizzatore contenente metalli (nickel e vanadio). Lo smaltimento in discarica dei cristalli inerti deve essere fatto con particolari precauzioni poiché i cristalli di solfato di sodio sono igroscopici e pertanto tendono ad assorbire acqua [10].

L'acqua è una risorsa importante da sottoporre ad un piano di gestione, utilizzo e trattamento sempre più accurato. La sua conservazione, ad esempio, ha determinato lo sviluppo di strategie finalizzate ad un ridotto consumo e ad una limitata produzione di acque di scarico. I tre impianti di desolfurazione, basandosi sull'utilizzo di soluzioni assorbenti e sul processo di trasferimento dell'anidride solforosa allo stato liquido, consumano una quantità di acqua non trascurabile, ma, mentre nel processo limestone ed in quello rigenerativo esiste il riutilizzo di una quota parte nel sistema, il processo a soda caustica è caratterizzato da un totale scarico dell'acqua, che incide in un maggiore sfruttamento della risorsa idrica ed in un elevato costo operativo.

Per quanto riguarda la produzione di effluenti liquidi da trattare, il livello di impatto ambientale è variabile a seconda del desolforatore. Poiché la quantità di cloro coinvolta nel processo è bassa, il sistema limestone permette di produrre una quantità limitata di acqua di scarico. Questa è generata dal processo di disidratazione e contiene solfati di calcio e metalli che devono, vista l'alta concentrazione e la bassa solubilità delle sostanze coinvolte, essere trattati. Il processo a soda caustica produce una soluzione di sali sodici derivante dal lavaggio dei fumi. L'aspetto critico di questa soluzione è la quantità di solfiti: è una sostanza ossidabile non biodegradabile, la cui presenza può risultare critica nell'impianto di depurazione biologica. Infatti il solfito causa un aumento del Cod (misura per valutare la presenza totale di sostanze ossidabili).

Il rapporto Bod/Cod dimi-

PARAMETRI D'ESERCIZIO	PROCESSO RIGENERATIVO DI RAFFINERIA	PROCESSO A SODA CAUSTICA	PROCESSO LIMESTONE
Potenza, kW	966	1.490	1.460
NaOH (40,6%), t/anno	528	10.325	—
H_3PO_4 , t/anno	259	—	—
Limestone, t/anno	—	—	5.864
Vapore MP, kt/anno	102	—	—
Acqua di make-up, kt/anno	185	248	198
Solido a discarica, t/anno wet	360	1.824	8.480 (*)
Acqua scaricata, kt/anno	8	30	14,1
Gesso recuperato, t/anno	—	—	8.480 (**)
SO_2 recuperata, t/anno	3.216	—	—

(*) Caso A: il gesso è smaltito in discarica

(**) Caso B: il gesso è venduto ad una industria di cementi

	REGENERATIVE SCRUBBER	CAUSTIC SODA SCRUBBER	LIMESTONE SCRUBBER
Costo totale annuo equivalente, \$/anno	3.666.361	4.245.563	(*) 3.211.753 (**) 2.448.553
Costo equivalente, \$/t SO_2 rimossa	1.115	1.294	(*) 977 (**) 745

Tabella 4
Costo totale annuo equivalente e costo per tonnellata di SO_2 rimossa

nuendo indica la presenza di molte sostanze non biodegradabili che richiedono una grande quantità di ossigeno rispetto a quelle biodegradabili misurate dal Bod.

Tale aspetto può determinare un aumento del consumo di energia per aerare il sistema e nel caso peggiore e più probabile (vista la presenza dell'impianto di depurazione già esistente e l'alta quantità di solfiti) può causare situazione di anaerobicità nella vasca di depurazione, comportando gravi problemi, quali inibizione della cinetica di biodegradazione, odori ecc. Inoltre la legge sui limiti di scarico degli inquinanti prevede che la concentrazione sia inferiore a 1000 mg/L per i solfati e 2 mg/L per i solfiti, rendendo problematica anche la gestione dello scarico in corpo d'acqua superficiale [11].

Il processo della raffineria dimostra di essere economicamente valido. Oltre a risultare molto innovativo per quanto riguarda il raggiungimento di ottimi livelli di protezione ambientale, è anche accettabile in termini di costi.

I costi d'investimento delle diverse tecnologie variano a seconda del grado di complessità del processo [12]. Lo studio condotto mostra che i processi in cui la sostanza assorbente è processata per produrre un prodotto vendibile o è rigenerata, ha alti costi d'investimento. Gli altri sistemi presentano investimenti di base inferiori: ad incrementare il costo d'installazione c'è la necessità di rispettare i requisiti e i limiti ambientali di legge (Figura 1). L'impianto rigenerativo ha un investimento iniziale molto elevato, corrispondente ad un incremento di circa il 68%, rispetto al processo che impiega soda caustica, e del 40%, rispetto a quello limestone ad ossidazione forzata [13-16]. D'altra parte, la possibilità di rigenerare la soluzione assorbente consente di ridurre i costi d'esercizio (Figura 2). Infatti si stima un risparmio del 40% dei costi d'esercizio della tecnologia scelta per il sistema di "lavaggio fumi", rispetto alle Bat esistenti che prevedono l'utilizzo di NaOH e del 5% rispetto al processo limestone, che prevede lo

smaltimento in discarica del gesso. Queste differenze sono determinate da una riduzione di circa il 35% dei costi energetici, dal recupero della SO₂ sotto forma di zolfo elementare pronto per la vendita e infine dal risparmio economico nei costi dei reagenti, che ha una forte influenza sui costi totali.

La rigenerazione permette di riutilizzare i chemical continuamente, mantenendo questo costo trascurabile rispetto a ciò che succede negli altri due impianti, dove si ha un elevato consumo di reagenti, 90% superiore la soda caustica e 85% il limestone. Il processo limestone con vendita dei solidi (caso B) consente di avere un decremento dei costi d'esercizio del 40% rispetto all'unità rigenerativa: il grande vantaggio è determinato dalla vendita del gesso che elimina il costo di smaltimento in discarica.

Tutti i valori presentati e le relative spiegazioni permettono di stimare e comprendere il costo per tonnellate di SO₂ rimossa, che risulta essere espresso in Tabella 4. Il processo economicamente migliore è il limestone. Bisogna precisare che, per la stima del costo nel caso in cui il

gesso sia venduto, si è supposto che l'industria di cementi sia vicina alla raffineria in modo da trascurare i costi di trasporto, mentre nel caso in cui il prodotto è smaltito in discarica si effettua una rilevante pressione ambientale, vista la grande quantità di solidi prevista. Il processo a soda caustica ha invece i costi più elevati.

L'impianto di desolfurazione fumi provenienti dall'unità Fcc, dotato di processo innovativo di rigenerazione, risulta essere una tecnologia competitiva sia nel campo ambientale sia in quello economico tra i sistemi di desolfurazione applicati al settore di raffinazione. Esso avrà impatto su 54 impianti di cracking catalitico e su 49 impianti di recupero zolfo sparsi in tutta Europa.

Il processo ha dimostrato di essere efficiente ma delicato per gli equilibri chimici che devono essere rispettati, garantendo i parametri principali di funzionamento. ■

BIBLIOGRAFIA

- [1] European Commission, "Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries, Integrated Pollution Prevention and Control", Siviglia, 2003.
- [2] Raffineria di Sannazzaro, analisi condotte in campo, 2003-2004.
- [3] Department of trade and industry, "Technology status report: Flue gas desulphurisation (Fgd) technologies", London (2000).
- [4] T.F. Walzer, "Edv, integrated gas cleaning for Fccu regenerator flue gas", Belco, New Jersey, 1999.
- [5] Raffineria di Sannazzaro, "Fcc - Rigeneratore flue gas cleaning", manuale di progetto (2001).
- [6] M. Takeshita, H. Sound, "Fgd performance and experience on coal-fired plants", Iea Coal Research, London, 1995.
- [7] Belco, "Edv Integrated Gas Cleaning System for Fccu", New Jersey (1998).
- [8] R. Srivatava, W.R. Jozewicz, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 2001, 51, 1676 Epa.
- [9] R. Srivatava, "Controlling SO₂ emission: a review of technologies", Epa, Washington, 2000.
- [10] Epa, "Flue Gas Desulfurization, Integrated Environmental Control Model", North Carolina, 2001.
- [11] European Commission, "Reference Document on Best Available Techniques for Waste Water and Waste Gas Treatment, Integrated Pollution Prevention and Control", Siviglia, 2003.
- [12] Iea Coal Research, "SO₂ control costs", The Clean Coal Center, London, 2000.
- [13] Raffineria di Sannazzaro, "Preventivo d'investimento del caustic soda scrubber", Belco, 2000.
- [14] Raffineria di Sannazzaro, "Preventivo impianto di desolfurazione rigenerativo", Belco, 2001.
- [15] Epa, "Air pollution control cost manual, Sixth Edition", North Carolina, 2002.
- [16] Epa, "CUEcost model - Appendix f", Washington, 2000.