

# Digital technologies and potential odorous emissions

## Tecnologie digitali e potenziali emissioni odorigene

Stefano Lugli, ACIMAC Technical Department - tecnico@acimac.it

May this year saw the completion of the "Technical update on the ceramic sector" carried out by the Italian ceramic industry trade associations (Acimac for the machinery sector, Confindustria Ceramica for the tile production sector and Ceramicolor for the glaze and ink production sector) in collaboration with ARPAE (Emilia-Romagna Regional Agency for Prevention, Environment and Energy), AUSL (local health authority) of Modena and Reggio Emilia, and Centro Ceramico.

The initiative resulted in the creation of an information sharing framework for the environmental effects of the latest technological advances, with particular emphasis on the management of potential odorous emissions associated with the use of new digital tile printing technologies.

A total of 6 technical dossiers were produced:

1. Analysis of overall developments and impacts
2. The use of inks in the ceramic industry: state of the art and future prospects
3. Findings of the analyses conducted by Arpae
4. VOC emissions and good practices for containing odorous emissions
5. Guidelines for authorisation of projects with potential odorous effects
6. State of the art of techniques for investigating odorous emissions.

The following is a summary of the fourth document.

### › Odour potential in firing emissions

The introduction of digital decoration technologies based on inkjet printing is a necessary innovation for the ceramic industry that opens up new opportunities in terms of aesthetic potential, new uses, flexibility of production batches, etc.

It also provides a range of environmental benefits: drastic reduction in process water requirements, reduction or absence of ceramic sludge deriving from treatment of glazing department wastewater, reduction in packaging waste and improved workplace hygiene conditions for employees.

However, the **presence of low-volatility organic compounds** in ceramic products during the firing process may result in **incomplete combustion of certain products** and consequently their presence in emissions downstream of the flue gas filter. Although not hazardous and present in

Si è conclusa in maggio l'attività di "Aggiornamento tecnico sul comparto ceramico" svolta dalle associazioni italiane della filiera dell'industria ceramica - Acimac (per il comparto dei macchinari), Confindustria Ceramica (per il settore della produzione di piastrelle) e Ceramicolor (per il comparto smalti e inchiostri) - in collaborazione con Arpae Emilia Romagna, Ausl Modena e Reggio Emilia, e Centro Ceramico. L'iniziativa ha consentito di costruire un quadro di informazioni condivise sugli effetti ambientali connessi alle più recenti evoluzioni tecnologiche, con particolare attenzione alla gestione di potenziali emissioni odorigene derivanti dall'utilizzo delle nuove tecnologie di stampa digitale delle piastrelle.

Sono stati prodotti 6 fascicoli tecnici:

1. Analisi delle evoluzioni e degli impatti complessivi
2. L'utilizzo di inchiostri nell'industria ceramica: stato dell'arte e prospettive
3. Evidenze delle verifiche condotte da Arpae
4. Emissioni di SOV e buone pratiche di contenimento di emissioni odorigene
5. Linee Guida per i processi autorizzativi di progetti con potenziali effetti odorigeni
6. Stato dell'arte delle tecniche di indagine delle emissioni odorigene.

Di seguito una sintesi tratta dal quarto documento.

### › Potenzialità odorigene nelle emissioni di cottura

L'introduzione di tecnologie digitali di stampa per mezzo della decorazione a getto d'inchiostro rappresenta un'in-





ACIMAC  
Associazione Costruttori Italiani  
Macchine Attrezzature per Ceramica



**TAB. 1 - VOCs EMITTED BY INKS DURING FIRING**  
SOV emesse dagli inchiostri in fase di cottura

Types of inks Tipologie di inchiostri	Classes of molecules identified in emissions Classi di molecole individuate nelle emissioni
<b>Glycol and glycol ether based inks</b> Inchiostri a base glicoli e glicol eteri	<b>Glycols and glycol ethers; aldehydes.</b> Glicoli e glicol eteri; aldeidi.
<b>Paraffin-based inks</b> Inchiostri a base di paraffine	<b>Aliphatic, linear and branched hydrocarbons; aldehydes; glycols.</b> Idrocarburi alifatici, lineari e ramificati; aldeidi; glicoli.
<b>Fatty acid ester based inks</b> Inchiostri a base di esteri di acidi grassi	<b>Fatty acid esters, aldehydes, alcohols, glycols and glycol ethers, carboxylic acids.</b> Esteri di acidi grassi, aldeidi, alcoli, glicoli e glicol eteri, acidi carbossilici.

extremely low concentrations, some of these may have very low olfactory thresholds.

The University of Modena has conducted studies analysing the emissions produced in ink firing processes with thermal cycles similar to those adopted on an industrial scale. The main classes of molecules detected for the various types of inks are shown in Table 1.

Inks consisting of a mixed suspending phase are characterised by the emissions typical of their constituent phases. The studies show that compounds classified as hazardous are not generally observed.

#### › Reports of olfactory discomfort

Despite the great care devoted to the selection of raw materials, especially in ink formulation, there have been a small number of cases in Italy

novazione necessaria per il settore ceramico, aprendo prospettive nuove in termini di possibilità estetiche, nuovi utilizzi, flessibilità dei lotti produttivi, ecc.

Essa presenta inoltre aspetti ambientali positivi per diverse matrici: drastica riduzione del fabbisogno idrico del processo, riduzione o assenza di fanghi ceramici generati dalla depurazione delle acque provenienti dal reparto smalteria, riduzione di rifiuti da imballaggio, miglioramento delle condizioni igienistiche di lavoro degli addetti.

Tuttavia, la presenza di sostanze organiche a bassa volatilità nel prodotto ceramico nella fase di cottura può portare a situazioni di non completa combustione di alcuni prodotti e quindi la loro presenza nelle emissioni a valle del filtro fumi. Alcune di queste, ancorché non pericolose e presenti in concentrazioni estremamente ridotte, possono presentare soglie olfattive molto basse.

L'Università di Modena ha effettuato studi di caratterizza-

zione delle emissioni derivanti dalla cottura degli inchiostri con cicli termici simili a quelli industriali. Le principali classi di molecole individuate, suddivise sulla base delle tipologie di inchiostri, sono indicate in Tabella 1.

Gli inchiostri costituiti da una fase sospendente mista sono caratterizzati da emissioni caratteristiche delle singole fasi che li compongono. Gli studi mostrano che, in generale, non si riscontrano composti classificati pericolosi.

#### › Segnalazioni di disagi olfattivi

Nonostante la grande cura posta nella selezione delle materie prime, in particolare per la formulazione degli inchiostri, in Italia si sono registrati, in pochi casi puntuali, episodi di segnalazioni di odori percepiti da parte di residenti in prossimità di impianti ceramici. Si tratta di casi singoli che devono essere affrontati con soluzioni ad hoc. In proposito va ricordato infatti che non si registrano situazioni, critiche o generalizzate, che possano comportare





in which residents living near ceramic factories have reported odours. These are individual cases that require ad hoc solutions. It is worth stressing that no critical or general situations posing a danger to the environment or the health of the public or workers have been reported.

**Odour perception** is by its nature a **subjective experience** and may lead to a situation of discomfort in the exposed party in the event of prolonged exposure. Moreover, the absence of numerical limits defining the consistency of the phenomenon creates considerable technical difficulties.

The ceramic industry is devoting considerable attention to the control of potential odorous emissions. The action it has taken in response to the reported cases demonstrates its firm intention to address these situations effectively and restore normal levels of tolerability, in many cases involving a significant financial investment.

### ► **Techniques for containing and preventing odorous emissions**

The issue is addressed in the ceramic industry through **multiple approaches** that may lead to various solutions according to the specific characteristics of each situation. These include various end-of-pipe containment measures as well as efforts to resolve the issue through ink reformulation and plant engineering research into solutions capable of altering the mechanisms of formation and transport of the compounds involved.

### ► **End-of-pipe containment measures**

Ceramic companies that have been involved in reports of odorous emissions have carried out trials (some of which are still in progress) to test the effectiveness of possible techniques for containing the presence of odorous substances in atmospheric emissions. Ceramic companies have conducted these trials through their own investments and in coordination with local and supervisory authorities.

In particular the following applications have been tested:

- Use of **activated carbon mixed with hydrated lime** prior to introduction into existing purification plants (flue gas filters); the data show that activated carbon used in this form, at the working temperatures of the treatment plants, does not result in appreciable reductions in low-boiling volatile organic compounds (aldehydes and organic acids) in a way that is not correlated with concentration.

However, it does display a significant reduction in the concentrations of volatile organic compounds with higher boiling points (siloxane compounds and hydrocarbons) and of olfactometric units detected at the flue when present with significant values upstream of the filter. Some companies are testing the effects of **mixed reagent injection** (mixture of lime and carbon) into the flue gas pipe at a sufficient distance to guarantee a contact time of 2-3 seconds. Another trial under way involves **separate introduction into the flue gas pipe**

pericolo per l'ambiente, la salute dei cittadini e quella dei lavoratori.

**Il tema degli odori è legato ad una sfera di percezione soggettiva** e, nei casi di prolungata esposizione, può determinare una situazione di disagio nel soggetto esposto. Per sua natura il tema presenta quindi sensibili difficoltà di approccio dal punto di vista tecnico, poiché non sono fissati limiti numerici che ne definiscano la consistenza.

Il tema delle possibili emissioni odorigene è oggetto di grande attenzione all'interno della filiera ceramica che ha fattivamente dimostrato, nella gestione operativa dei casi segnalati, la ferma volontà di affrontare queste situazioni, per ripristinare le condizioni di ordinaria tollerabilità, impegnandosi anche con rilevanti investimenti economici.

### ► **Tecniche di contenimento e prevenzione delle emissioni odorigene**

La tematica è affrontata nella filiera ceramica secondo una **pluralità di approcci** che possono quindi favorire l'emergere di diverse soluzioni idonee per le specifiche caratteristiche di ciascuna situazione: accanto a diversi interventi di contenimento "end of pipe", si stanno anche ricercando riformulazioni degli inchiostri con finalità di prevenzione di eventuali problemi; inoltre, è attiva una ricerca impiantistica che agisce sui meccanismi di formazione e trasporto delle sostanze interessate.

### ► **Interventi di contenimento "end of pipe"**

Le imprese ceramiche utilizzatrici di inchiostri interessate da segnalazioni hanno condotto sperimentazioni (alcune delle quali ancora in corso)

per testare l'efficacia di possibili tecniche di contenimento della presenza di sostanze odorigene nelle emissioni in atmosfera. Tali sperimentazioni sono state effettuate con investimenti propri e in coordinamento con le Autorità locali e di controllo.

In particolare sono state verificate le seguenti applicazioni.

- Utilizzo di **carboni attivi miscelati alla calce** idrata prima dell'inserimento negli impianti di depurazione esistenti (filtri fumi); dai dati emerge che il carbone attivo utilizzato in questa forma, alle temperature di lavoro degli impianti di depurazione, non produce riduzioni apprezzabili dei composti organici volatili "basso bollenti" (aldeidi e acidi organici) in modo non correlabile alla concentrazione; presenta invece un buon rendimento di riduzione delle concentrazioni di composti organici volatili con punto di ebollizione più elevato (composti silossanici ed idrocarburi), nonché delle unità olfattometriche rilevate a camino quando queste presentavano a monte del filtro valori di un certo rilievo. Alcune aziende stanno verificando gli effetti dell'**iniezione del reagente misto** (miscela calce e carboni) nel condotto fumi a distanza sufficiente per garantire un tempo di contatto di 2÷3 secondi. Un'altra sperimentazione in atto prevede l'**immissione separata nel condotto fumi prima dei carboni** e quindi **della calce** per evitare diminuzioni della resa dei singoli reagenti (i risultati evidenziano positive riduzioni delle unità odorimetriche emesse in atmosfera).
- Utilizzo di **carboni attivi in impianti a letto fisso**; a valle del filtro fumi è installata una presa di aspirazione idonea per alte temperature che connette uno scambiatore di calore prima del modulo con-

first of **carbon** and subsequently of **lime** to avoid the decrease in yield of the individual reagents (the results show good levels of reductions of odorimetric units emitted into the atmosphere).

- Use of **activated carbon in fixed bed systems**: a suction outlet suitable for high temperatures is installed downstream of the flue gas filter for connecting a heat exchanger prior to the module containing the filter material bed; analyses of upstream/downstream concentrations provide an indication of the effectiveness of this technology for proper configuration and management.
- Use of **zeolites in the purification plant**.
- Use of other **adsorbent materials** considered suitable for eliminating organic components present in the airflow conveyed from the kiln to the purifier.
- **Reduction in temperature of flue gases entering the purification plant** by means of a heat exchanger; this measure (with a flue gas temperature lower than 40-60°C) may reduce the odorous component by around 50%.
- Use of **air cleansing techniques** with neutralising products; chemical compounds free from polluting agents that exploit hydrophobic forces and which neutralise the malodorous molecules by intercepting them and forming micellar type aggregates without altering the chemical structure of the molecule.
- Use of **reagents for reducing the acid component** of the

tenente il letto di materiale filtrante; le analisi delle concentrazioni monte/valle consentono di avere indicazioni sull'efficacia di questa tecnologia per l'ideale configurazione e conduzione.

- Utilizzo di **zeoliti all'interno dell'impianto di depurazione**.
  - Utilizzo di altri **materiali adsorbenti** ritenuti idonei all'abbattimento delle componenti organiche presenti all'interno del flusso d'aria convogliato dal forno al depuratore.
  - **Riduzione della temperatura dei fumi all'ingresso dell'impianto di depurazione** per mezzo di uno scambiatore di calore; questo solo intervento (con temperatura dei fumi inferiore a 40÷60°C) può portare, indicativamente, ad una
- riduzione di circa il 50% della componente odorigenica.
- Utilizzo di **tecniche di detergenza aerea** con prodotti neutralizzanti; composti chimici, privi di agenti inquinanti, che sfruttano forze di tipo idrofobico e non modificano la struttura chimica della molecola e che neutralizzano le molecole maleodoranti inserendosi nella loro traiettoria e formando con esse aggregati di tipo micellare.
  - Utilizzo di **reagenti per la riduzione della componente acida** in fase di emissione in atmosfera (ad esempio urea); la sinergia di questo interventi e di quello precedente sta portando risultati ottimi in termini di abbattimento degli odori.
  - Installazione di una **camera**

ADVERTISING

# PRO-tech



- ✓ **Protezione totale e duratura**
- ✓ **Semplice da applicare**
- ✓ **Antimacchia e facile da pulire**
- ✓ **Soluzione unica**
- ✓ **Economico**
- ✓ **Ecologico**

**Ci prendiamo cura delle vostre superfici**



**IPPOLITO&PERRONE Consulting s.r.l.**  
Via Roberto Lepetit, 8/10  
20124 Milano (MI)  
T. +39 02 00696407 - F. +39 02 00696301  
info@ipchemicals.it  
[www.ipchemicals.it](http://www.ipchemicals.it)

atmospheric emissions (e.g. urea); the combined use of this and the previous measure is producing excellent results in terms of odour control.

- Installation of a **pre-kiln chamber for separate management of these emissions**.
- Installation of a **cold plasma** plant for oxidation of odorous components of emissions connected to the flue after the sampling point.
- Installation of **flow deviators** to the flue downstream of the sampling point.

### » Initial results

Despite the absence of specific national and local regulations relevant to odours, the trials conducted by companies on a voluntary basis show that the identification, adoption and effectiveness of end-of-pipe techniques to reduce the odorous component are influenced by a series of parameters.

- **The type of ink base:** each ink supplier identifies the specific type of base in accordance with product manufacturing requirements; the high degree of variability may lead to considerable discontinuity in terms of odorous effects.
- **Plant layout:** the position of the kiln relative to the flue gas purifier, the length of the ducts and the reagent insertion point are all factors that may substantially influence the quality of flue emissions.
- **Geography and the position of the receptors:** the close proximity of industrial facilities to urban areas makes the situation even more difficult for manufacturers, with the receptors in some situations located right next to the company site. In certain cases it may be possible to adjust the height of the flues and the exit speed of the flue gases.
- **The type of adsorbent materials used:** the classification of high, medium and low-boiling volatile organic compounds and aldehydes is useful for correct identification of the reagents that need to be used to control odours.

### » Upstream prevention measures: research into inks

Producers of digital printing inks have made a big contribution to research into increasingly safe products for

## EMISSIONS OF ORGANIC SUBSTANCES IN THE CERAMIC SECTOR

Emissions of organic substances are not typically associated with the ceramic industry and are therefore not covered by the Italian legislation that sets specific emission limit values for ceramic factories. Likewise, the European BREF Ceramics (the European Commission document that establishes the BATs - Best Available Technologies for the ceramic tile industry) does not set specific requirements or reference values for organic compound emissions. However, to ensure an extremely high level of protection, in the early 1990s the government of the Emilia-Romagna region (where more than 90% of Italian tiles are manufactured) introduced highly stringent emission limits for ceramic tile factories (50 mg/Nm<sup>3</sup> for organic substances, 20 mg/Nm<sup>3</sup> for aldehydes) along with the obligation for companies to perform self-checks on a quarterly basis. The recent analyses (conducted subsequent to the introduction of innovative processes and technologies in the ceramic sector) reveal emission levels from ceramic companies that are lower than the regional limits, with real mass flows of around 10% of the authorised values.

### “pre-forno” per la gestione separata di queste emissioni.

- Installazione di un impianto “**plasma a freddo**” per l’ossidazione delle componenti odorigene delle emissioni, collegato al camino dopo il punto di campionamento.
- Installazione di **dispersori di flusso** al camino a valle del punto di campionamento.

### » Prime indicazioni operative

Dalle sperimentazioni attuate volontariamente dalle aziende, pur in carenza di normative nazionali e locali specifiche in tema di odori, l’identificazione, l’adozione e l’efficacia delle tecniche di riduzione “end of pipe” della componente odorigena risultano influenzate da una serie di parametri.

- **La tipologia della “base” degli inchiostri:** ogni fornitore di inchiostri identifica infatti la tipologia specifica compatibile con le esigenze di fabbricazione del prodotto, la variabilità può essere elevata e così la discontinuità di eventuali effetti odorigeni.
- **La struttura impiantistica:**

la collocazione del forno rispetto al depuratore fumi e la lunghezza delle canalizzazioni, il punto di inserzione dei reagenti possono influenzare in maniera sostanziale la qualità dell’emissione al camino.

- **L’orografia e la posizione dei ricettori:** la promiscuità tra aree industriali e urbane non favorisce le aziende produttrici. In alcune realtà i ricettori sono ubicati a ridosso del confine aziendale. In alcuni casi è possibile agire su altezza dei camini e velocità di uscita dei fumi.

- **La tipologia dei materiali adsorbenti:** la caratterizzazione dei composti organici volatili alto, medio e basso bollenti e delle aldeidi è opportuna per l’identificazione corretta dei reagenti da utilizzare per l’abbattimento degli odori prodotti.

- **Interventi di prevenzione “a monte”:** la ricerca sugli inchiostri

Le imprese produttrici di inchiostri per la stampa digitale hanno dato un forte impulso nella ricerca per offrire prodot-

## EMISSIONI DI SOSTANZE ORGANICHE NEL SETTORE CERAMICO

Le sostanze organiche non rappresentano un’emissione caratterizzante del comparto ceramico. Sono infatti escluse dalla normativa italiana che fissa i valori limite di emissione specifici per gli stabilimenti ceramici; allo stesso modo, anche il BREF Ceramics europeo (il documento della Commissione europea che fissa le BAT - Best Available Technologies per l’industria delle piastrelle) non prevede requisiti specifici o valori di riferimento per le emissioni di composti organici.

Tuttavia, con l’obiettivo di assicurare un livello di protezione estremamente elevato, già all’inizio degli anni ’90, la Regione Emilia-Romagna (dove si produce oltre il 90% delle piastrelle italiane) ha introdotto limiti di emissione da impianti ceramici particolarmente stringenti (50 mg/Nm<sup>3</sup> per le sostanze organiche, 20 mg/Nm<sup>3</sup> per gli Aldeidi), prescrivendo alle imprese di condurre autocontrolli trimestrali.

Le analisi condotte recentemente – a seguito quindi dell’introduzione nel comparto ceramico di processi e tecnologie produttive innovative – evidenziano livelli di emissione da parte delle imprese ceramiche inferiori ai limiti regionali, con flussi di massa reali nell’ordine del 10% di quanto autorizzato.

The recent analyses (conducted subsequent to the introduction of innovative processes and technologies in the ceramic sector) reveal emission levels from ceramic companies that are lower than the regional limits, with real mass flows of around 10% of the authorised values.





human health and the environment that at the same time are capable of limiting the possible generation of odorous substances during firing. This includes a strong focus on reformulating digital decoration and printing materials, **replacing their organic components** (ethers, glycols, esters, fatty acids) and **reducing the liquid phase organic fraction of inks**.

Experimentation into new **water-based** products is an area of particular interest. The fundamental technical characteristic of these low-odour materials is their capacity to evaporate at relatively low temperatures.

Moreover, for the same content of inorganic pigments (and consequently the same decorative capacity) these new materials contain a smaller percentage of organic-based components, which are replaced by water.

It is therefore reasonable to assume that in addition to a **very low olfactometric** impact they will also result in **lower emissions of total organic compounds (TOCs) during firing**, all other conditions being equal.

These preliminary considerations were confirmed by the **chemical analyses** performed during numerous production runs of articles decorated with water-based inks (including applications as high as 30-35 g/m<sup>2</sup>), which **reveal lower than normal quantities of pollutants at the flue, with values well below legal limits and the absence of odorous emissions**.

#### » Plant engineering research

The **ceramic plant manufacturers** are not only collaborating on integration of the current purification equipment mentioned above but are also looking at production process re-engineering and plant redesign interventions. Studies and research efforts currently under way include:

- redefining the kiln firing curves,
- reducing the temperature of the flue gases entering the purification plant,
- experimenting with different airflow collection dynamics in the kilns,
- installing a pre-kiln chamber to facilitate controlled evaporation of organic substances and subsequent treatment of these emissions. X

ti sempre più sicuri per la salute e l'ambiente, e in grado di limitare la possibile generazione di sostanze odorigene in fase di cottura.

Si sta agendo in particolare nella **reformulazione dei materiali** per decorazione e stampa digitali, nella **sostituzione delle componenti organiche** degli stessi (eteri, glicoli, esteri, acidi grassi) e nella **riduzione della frazione organica** nella fase liquida degli inchiostri. In questo senso è di grande interesse la sperimentazione di prodotti nuovi **"a base acquosa"**. Il principio tecnico fondamentale di questi materiali a basso impatto odorigeno è da relazionare alla loro capacità di evaporazione tal quali a temperature relativamente basse. Inoltre queste nuove materie, a parità di pigmenti inorganici, e quindi a parità di potere decorativo, contengono una minore percentuale di componenti a base organica, essendo gli stessi stati sostituiti dall'acqua.

È pertanto ragionevole ritenere che esse portino come ulteriore risultato immediato, oltre a un **ridottissimo impatto olfattometrico**, una **minore quantità di composti organici totali (COT) emessi in fase di cottura** a parità di tutte le altre condizioni.

Queste considerazioni preli-

minari sono state confermate dalle **analisi chimiche** effettuate durante numerose campagne di produzione di articoli decorati con inchiostri a base acqua (anche con applicazioni significative di 30-35 gr/m<sup>2</sup>) che **evidenziano quantità di inquinanti al camino inferiori ai valori usuali e molto al disotto dei valori di legge**, in assenza di odori particolari alle emissioni.

#### » La ricerca impiantistica

Le imprese produttrici di impiantistica per ceramica, oltre a collaborare nelle integrazioni degli attuali apparati depurativi vista sopra, stanno ricercando **interventi di ri-ingegnerizzazione del processo** produttivo (se non di riprogettazione degli impianti). Tra gli studi e le ricerche in corso si citano ad esempio,

- la ridefinizione delle curve di cottura dei forni,
- la riduzione della temperatura dei fumi all'ingresso dell'impianto di depurazione,
- la sperimentazione di differenti dinamiche di captazione e collettamento dei flussi d'aria nei forni,
- l'installazione di una camera "pre-forno" per agevolare l'evaporazione controllata delle sostanze organiche e il successivo trattamento di queste emissioni. X