
Oggetto:

**Rapporto integrativo
Imputazione emissiva del collettamento e trattamento acque -
integrazione**

Committente:

**Api Raffineria di Ancona S.p.a.
Falconara Marittima (AN) - Italia**

Appaltatore:

**CARRARA S.p.a. - Divisione FERP
Adro (BS) - Italia**

ADRO 02/05/08

Oggetto: Imputazione emissiva VOC del collettamento e trattamento acque

In relazione alla richiesta di integrazioni circa l'imputazione di VOC del sistema di collettamento e trattamento delle acque reflue, vogliate leggere di seguito.

La sequenza operativa per la creazione del modello e l'elaborazione della stima è stata la seguente:

- 1 – analisi dei flussi e definizione delle sorgenti di contaminazione delle acque
- 2 – imputazione del carico inquinante delle acque
- 3 – censimento e monitoraggio dell'hardware di collettamento
- 4 – censimento e dimensionamento dell'hardware di trattamento
- 5 – strumento di elaborazione: software Water 9 della Environmental Protection Agency EPA

1 – analisi dei flussi e definizione delle sorgenti di contaminazione delle acque

Lo scarico a mare di acqua trattata della raffineria, alle condizioni attuali, è tra i 310 ed i 320 m³/h equivalenti a 2,7 – 2,8 milioni di m³ annuo.

Il sistema di trattamento può gestire portate orarie massime tra i 425 ed i 450 m³/h.

La sezione 3.24 del BREF Refineries ripartisce mediamente i contributi inquinanti come riportato in tabella:

Sorgente	Contributo medio alla contaminazione di idrocarburi
Desalters	40%
Storage Tanks	20%
Slope System	15%
Other Processes	25%

Mediamente i flussi provenienti delle prime tre sorgenti, che contribuiscono per il 75 % del carico inquinante, tendono ad essere entro certi limiti più costanti nei volumi, perché proporzionali al feed stock di raffineria.

La portata oraria proveniente da altri processi è invece più fluttuante, sia nel volume che nel carico inquinante, perché molto influenzata dagli eventi meteorici (le fogne oleose collettano anche acqua piovana dell'area impianti ed ancora di alcuni piazzali non ancora adeguati al "sistema acque di prima



CARRARA®



pioggia”).

In condizioni di assenza di eventi meteorici il flusso influente nella sezione di pre trattamento (separatori) è valutabile tra i 250 – 260 m³/h (l'effluenza a mare come detto è mediamente tra i 310 – 320 m³/h).

Il sistema di collettamento fognario è costituito da reti di tre tipi, tutte totalmente coperte:

- fogne bianche che collettano le acque piovane
- fogne oleose che collettano acque provenienti da impianti o serbatoi; esse raccolgono anche le acque piovane delle aree interessate
- fogne sanitarie, le quali scaricano in fossa o nelle fogne oleose

In particolare le fogne oleose sono distinte in:

- collettore principale che rilanciano ai seguenti pozzetti:
 1. TK 48/54; 334
 2. TK 55; 56; 60; GPL refr.
 5. TK 27; 28; 42; 47; zona ex-Trattamento chimico
 6. TK 59; 61;
 7. TK 140/143; 166; 167; 171/174; 251; 252; 328; Carico Pontile; Aree Imprese
 10. TK 209/232; 322; 325; Pensiline Ex Sif; Pese;
 11. TK 326; 327; Pensiline scarico grezzo
 12. TK 201/208
 13. Deposito Nazionale

Il collettore oleoso principale riceve anche i flussi provenienti dalle aree TK 43, 128, 129, 177, 178, 116, 118, 183, 401, 402, 62, Area Sode, Area Hot-oil e dalle fogne sanitarie. Questi flussi riversano in vasca V-4603 (V-3) per caduta.

- collettore secondario di fogna oleosa

Riversa in V4603 ricevendo flussi dalle aree TK 146, 156, 40, 41 Terminale, strade UNI, fogna sanitaria Bunker, ex-piazzale di scarico, Torcia. Riceve anche le acque della fogna oleosa di tutto il deposito Nazionale rilanciate dalle pompe del pozzetto 13. Ivi collettano anche le acque da SWS che, a sua volta, raccoglie e tratta le acque di:

- Condensa sistema vuoto impianti Vacuum
- Condensati teste colonne (colonne Visb., Debuta UNI, DS1, DS2, DS3)
- Recontacting carica UNI



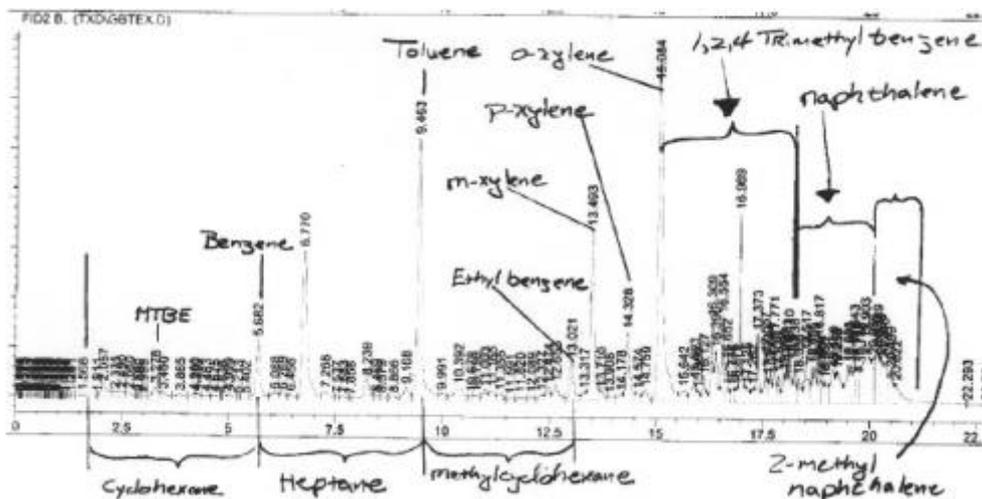
CARRARA®



- Acque delle guardie idrauliche delle torce idrocarburica e acida
- Acqua di recupero da T-3851

2 – Imputazione del carico inquinante delle acque

Ai fini del calcolo della stima di NMVOC si è inteso carico inquinante delle acque il contenuto di Idrocarburi totale e di MTBE. Secondo la letteratura gli idrocarburi responsabili delle emissioni sono quelli fino al C₂₁. La loro somma è denominata TPHg. Gli idrocarburi più pesanti sono aggregati in TPHd (oil and grease). Il Total Petroleum Hydrocarbon TPH è la somma dei due gruppi





Chapter 3

Emission and consumption levels

Table 3.9 shows the composition and annual averages of the water effluents from European refineries.

Parameter (in mg/l)	Composition after pretreatment by API, CPI, SWS		Annual average effluent composition of waste water plants	Specific load (t/Mt feedstock)
	Average	Maximum		
pH-range (pH unit)	7	10	6 - 9	
Temperature range (°C)	25	45	10 - 35	
Oil	40	100	0.05 - 9.8	0.01 - 4.5
COD	300	700	30 - 225	3 - 125
BOD ₅	150	400	2 - 50	0.5 - 25
Suspended solids	10 - 20	75	2 - 80	1 - 50
Phenols	12	40	0.03 - 1.0	0.01 - 0.25
Sulphide	5	15	0.01 - 1.0	
Kjendahl nitrogen	25	50	5 - 35	
Total N	25	50	1.5 - 100	1 - 100
Phosphate	5	20	0.1 - 1.5	
MTBE ¹⁾	0 - 3	15	< 1	
Fluoride ¹⁽²⁾	0 - 30	60	1 - 20	
Cyanide ¹⁾	0 - 3	5	0.03 - 1.0	
PAH (Borneff)	0.1	0.5	0.005 - 0.05	
Benzo-pyrene		0.01 - 0.1	< 0.05	
BTEX	5	10	< 0.001 - 3	
Benzene		10	< 0.001 - 1	
Heavy metals	1	2	0.1 - 1.0	
Chromium		100	0.1 - 0.5	
Lead		10	0.2 - 0.5	

Notes:
¹⁾ dependent on whether or not relevant units are part of the refinery
²⁾ discharge measured at one refinery

Table 3.9: Typical refinery influent/effluent annual average composition and load
Sources: [118, VROM, 1999], [261, Canales, 2000], [101, World Bank, 1998], [293, France, 2000]

Nota: il pre trattamento della raffineria API utilizza 2 separatori a pacchi lamellare operante per gravità; parte dell'acqua influente è trattata con SWS

La tabella del BREF indica un contenuto medio di Oil pari a 40 ppm con un massimo di 100 ppm, di BTEX pari a 5 ppm con un massimo di 10, di MTBE tra 0 e 3 ppm con un massimo di 15 ppm.

La media dei dati del data collection TAD (111 campioni prelevati nel sistema di collettamento) rilascia la seguente caratterizzazione:

TPHg	74,00	ppmv
MTBE	1,50	ppmv
BTEX	10,50	ppmv

Sono stati imputati dunque i seguenti idrocarburi con le concentrazioni in ppm:

n.ro	idrocarburo	ppm
1	BENZENE	1.5
2	ETHYLBENZENE	1.0
3	TOLUENE	5.0
4	XYLENE m	1.5
5	XYLENE o	5.0
6	XYLENE p	1.0
	BTEX	10.5
7	MTBE	1.5
8	CYCLOHESANE	5.0
9	HEPTANE	5.0
10	METHYLCYCLOHESANE	1.0
11	2METHYLNAPHTHALENE	37.0
12	NAPHTHALENE	6.0
13	1,2,4 TRIMETHYLBENZENE	8.0
	TOTALE TPHg	74.0
14	OIL	1.000

Data input nella caratterizzazione delle acque di collettamento e trattamento

Nell'attribuzione del carico inquinante è stato considerato un unico flusso, caratterizzato come sopra riportato, sia per la sezione di collettamento che per l'ingresso al trattamento ed è stato assegnato un flusso pari alla massima capacità di bonifica del sistema.

La ripartizione degli idrocarburi come sopra riportato è funzionale al software WATER9, usato per i calcoli, e riprende i criteri utilizzati nello studio TAD rilasciato in copia alla committente.

**CARRARA®**

3 – censimento e monitoraggio dell'hardware di collettamento

Nel corso del 2004 è stata eseguita una attività di censimento e monitoraggio della sezione di collettamento

Il sistema di collettamento è costituito dai seguenti elementi:

- Process Drains
- Tombini od aperture grigliate
- Pozzetti di raccolta chiusi
- Collettore principale fogna di raffineria
- Collettore secondario fogna oleosa

Il censimento ha permesso la definizione del seguente inventario presso i processi:

Unità	Vacuum 1	Topping	DS3	Vacuum 3	Naphtha	DS1
Drains	68	112	75	150	60	12
Tombini	19	51	22	59	29	6
	87	163	97	209	89	18
Unità	Rerun	Deiso	Isomerizz	Unif	Platt	DS2
Drains	6	17	75	81	60	23
Tombini	4	6	22	31	29	2
	10	23	97	112	89	25
Unità	Carbon	Gass	Raff gass	Idr	Idr 2	Dea
Drains	44	33	30	23	27	13
Tombini	29	15	31	8	6	9
	73	48	61	31	33	22
Unità	Rec zolfo	Rig Dea	Grey W	Totale		
Drains	35	25	23	933		
Tombini	22	26	12	421		
	57	51	35	1.354		

Completano il sistema di collettamento 10 pozzetti (numeri: 1, 2, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13) di raccolta con pompa di rilancio cui confluiscono gli scarichi provenienti dalle aree denominate Deposito Nazionale, Stoccaggio, Sif GPL; all'interno delle aree suddette sono stati inventariati 508 collettori o tombini.

L'inventario complessivo è pertanto il seguente:

Sorgente	Quantità
Drains	933
Pozzezzi grigliati	627
Pozzetti chiusi	302
Pozzi di raccolta	10
Totale	1.872

Tutte le sorgenti dell'area processi sono state monitorate con VOC analyser detector. Tale ispezione, effettuata con lo strumento usualmente utilizzato per la rilevazione secondo tecnica EPA Method 21, ha permesso di qualificare localmente il 'rumore di fondo' ossia la presenza di emissione nell'intorno della sorgente. Le misure accumulate non sono idonee ad una quantificazione emissiva ma solo a qualificare il livello di contaminazione della sorgente in esame. Questa pratica, che rientra abitualmente tra le attività di DI&M (Direct Inspection and Maintenance), pone come soglia di intervento dell'azione di bonifica il livello di 500 ppm.

Le indicazioni emerse sono state utilizzate solo per definire il grado di contaminazione qualitativo delle sorgenti del collettamento per cercare una correlazione con il carico inquinante medio da addebitare ai flussi di acqua che interessano il sistema di collettamento.

L'analisi effettuata ha fatto rilevare che lo 86,34% delle sorgenti aveva un emissività inferiore a 50 ppm. E solo circa il 5,00 % aveva emissività superiore a 500 ppm.

X = ppmv	q.tà	%	PRA	PRB	IGCC			
X > 50.000	1	0,07%	1	0,20%	0	0,00%	0	0,00%
10.000 < X < 50.000	6	0,44%	6	1,22%	0	0,00%	0	0,00%
5.000 < X < 10.000	9	0,66%	6	1,22%	1	0,20%	2	0,55%
1.000 < X < 5.000	43	3,18%	24	4,88%	5	1,01%	14	3,84%
500 < X < 1.000	11	0,81%	4	0,81%	4	0,80%	3	0,82%
100 < X < 500	68	5,02%	26	5,28%	28	5,63%	14	3,84%
50 < X < 100	47	3,47%	19	3,86%	19	3,82%	9	2,47%
X < 50	1.169	86,34%	406	82,52%	440	88,53%	323	88,49%
TOTALE	1.354	100,00%	492	100,00%	497	100,00%	365	100,00%

Riepilogo ispezione drains e tombini presso le aree di processo



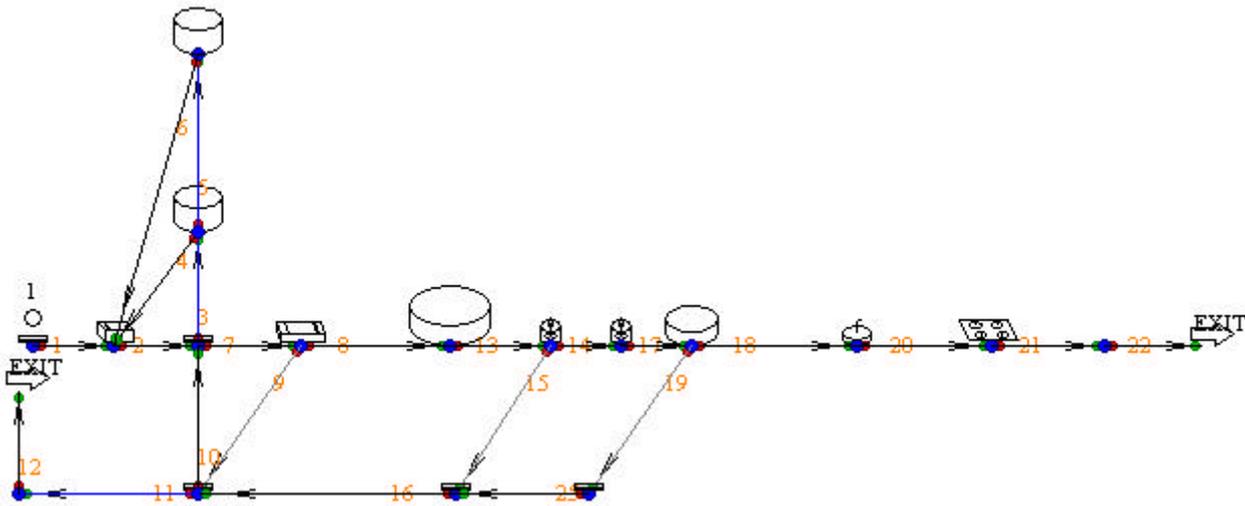
CARRARA®



I risultati delle rilevazioni, effettuate con la raffineria in ordine di marcia, hanno prefigurato un sistema di collettamento in buone condizioni, con pochi punti ove la rilevazione di idrocarburi è risultata significativa.

4 – censimento e dimensionamento dell'hardware di trattamento

Il sistema di trattamento è stato modellizzato come riportato nel modello WATER9.



S

sezione trattamento – Raffineria API Falconara

Lettura da sinistra a destra. Tutte le acque reflue convogliano nella vasca V4603, caratterizzata con una superficie di 15 m² che opera la sgrigliatura. In questo punto riconvergono le acque dirottate dalla vasca V4605 verso i serbatoi di volano TK1 e TK8. la vasca V4603 alimenta la coppia di Disoleatori a pacchi lamellari PK1 e PK2, caratterizzati da una superficie di 100 m², minimamente interagente con l'esterno per il tipo di disoleatore (pacchi lamellari operante per gravità). L'efficienza di disoleazione attribuita è stata di 0,90 per una densità dell'olio 0,70 ed un valore di olio in acqua del 2,00 %.

Come detto, se la portata idraulica supera il valore soglia, l'acqua dalla vasca V4603 riversa nella vasca V4605 (superficie 100 m²) che alimenta il tank di volano TK1 (7.000 m³, superficie 467 m²; n.b. questo tank è ora coperto). Se la portata idraulica aumenta ancora viene utilizzato il secondo tank di volano TK8 (10.000 m³, superficie 467 m²; questo tank era scoperto ed è in corso di copertura entro il 2008). I fanghi e l'olio recuperato confluiscono presso due piccoli pozzetti V4606 e V4607 e rilanciati da plug pumps verso slope o recupero fanghi. L'acqua disoleata confluisce presso l'equalizzatore TK2 (7.000 m³ superficie 467 m²: tank ancora scoperto, ma in programma per la copertura dal 2009). Dall'equalizzatore l'acqua fluisce al flocculatore V4609 (100 m³, superficie 36 m², due agitatori: il



CARRARA®



primo a 900 giri min ed il secondo a 200 gir min) per confluire nel flottatore ad aria disciolta (da 480 m³, 64 m²). In uscita dal flottatore l'acqua converge nel pozzetto V4611 per riversare nelle vasche di calma V4612 e V4613 di superficie 450 m² dove sono operanti due agitatori da 41 giri min traslanti su carro ponte.

5 – strumento di elaborazione: software Water 9 della Environmental Protection Agency EPA

La modalità operativa seguita e l'utilizzo del software WATER 9 per la modellizzazione del sistema è stata proposta perché nel manuale "Preferred and Alternative method for estimating air emissions from wastewater collection and treatment", redatto all'interno del Emission Inventory Improvement Program (EIIP), alla sezione 4 – Preferred method for estimating emissions, è consigliato che il calcolo della stima delle emissioni utilizzi un software, perché la complessità di calcolo per elaborare l'ingente mole di dati. Esplicitamente alla sezione 3.2.1 del manuale è riportato quanto segue:

MANUAL CALCULATIONS

Estimating emissions from WWCT by hand or by spreadsheet using the equativo presented in the various literature is a very labor intensive process and increase the potential for manual calculation error. For this reason the use of manual calculations is not a preferred method and should only be used in cases where access to model is prohibitive. It should be noted that the equations presented in the EPA document Air emissions Model for Waste and Wastewater have been incorporated into EPA's WATER8 (9) model discussed in section 4 to alleviate the burden of performing the calculation by hands.

Come segnalato precedentemente, il software WATER 9, edito da EPA ed il cui download è disponibile presso www.epa.gov, utilizza le equazioni ed i modelli del manuale Air Emissions Models from Waste and Wastewater – EPA 453/R94-080A.

Come si potrà verificare dal manuale allegato, al capitolo 13 "UNIT NUMBER AND DESCRIPTION" ogni elemento del sistema WWTS, sia della parte di collettamento che di trattamento, è classificata come una unità a cui è sotteso un operatore matematico.

La modalità di funzionamento del software è concettualmente semplice: occorre preliminarmente "disegnare" il sistema di collettamento (in termini schematizzati) e di trattamento utilizzando le Unità di cui prima; dette Unità devono essere collegate in una sequenza identica a quella che segue il flusso dell'acqua che prima viene raccolta e successivamente trattata.

Il sistema modellizzato è infine alimentato da dei flussi di acqua che devono essere chimicamente caratterizzati. La caratterizzazione chimica, l'attribuzione del carico inquinante, è ovviamente la parte

più difficile sia perché i punti di potenziale contaminazione sono molti, sia perché il carico inquinante tende ad essere fluttuante così come fluttuante tende ad essere il flusso che interessa il sistema.

L'area di ingresso od uscita del pre trattamento è perciò normalmente utilizzata per qualificare mediamente le acque.

6 – Commenti conclusivi

Collettamento

In relazione alla stima emissiva del collettamento costituita da 1.872 sorgenti, di cui come detto solo piccola parte ha dato segnali di emissività durante la visita ispettiva, è stata calcolata con il modello una emissione media per sorgente di 0,060 Kg/giorno per un totale di 41 ton anno di NMVOC.

Per dare un ordine di grandezza tale emissione è la stessa attribuita ad una valvola in condizioni emissive di 12.000 ppm con le equazioni di correlazione:

component type	service	Emission correlation equation Kg/h/component	0,00 ppmv Zero emission rate Kg/h/component	100.000 ppmv Pegged component emission rate Kg/h/component
VALVES	ALL	$2,29E-06 *(SV)^{0,746}$	7,8E-06	0,140

Trattamento

In relazione al sistema di trattamento l'emissione calcolata è stata a piena portata 450 m³/h con il carico inquinante indicato a pag 6. L'emissione calcolata equivale a 35 ton anno NMVOC.

L'utilizzo della piena portata permette di compensare l'eventuale peggioramento del carico inquinante alle condizione medie di portata.

In riferimento alla tabella BREF riportata a pagina 5, il valore medio di BTEX pari a 5 ppm dopo il trattamento è stato utilizzato come ipotesi per la taratura di sistema per l'elaborazione matematica (il software permette di calcolare i ppm in uscita di ciascuna sostanza dal disoleatore).

Alle condizioni di portata reali di 320 m³/h, per un carico inquinante di 20 ppm di BTEX, 1,50 ppm di MTBE ed un totale di 84,00 ppm di TPHg si verificano le condizioni sostanziale di invarianza emissiva rispetto al modello base (450 m³/h, 10,50 ppm BTEX, 1,50 MTBE, 74,0 ppm THPg).

The selected unit is 8 separatore a pacch

COMPOUND NAME	Cin (PPMW)	Air fe	Removal fbio	Cout (ppmw)
BENZENE	1,2761	,08854	,	0,52357
ETHYLBENZENE	0,88541	,01561	,	0,19732
TOLUENE	12,996	,03815	,	3,59157
XYLENE (-m)	1,33775	,0131	,	0,2927
XYLENE (-o)	0,44314	,01406	,	0,10473
XYLENE (-p)	0,88585	,01551	,	0,19736
METHYL TERT-BUTYL ETHER	1,34247	,05397	,	1,10011
CYCLOHEXANE	4,24398	,08294	,	1,91556
HEPTANE (-n)	3,81118	,05957	,	0,92959
METHYLCYCLOHEXANE	0,76656	,03756	,	0,34534
2 METHYLNAPHTHALENE	34,252	,00601	,	15,366
NAPHTHALENE	5,70812	,00322	,	1,17559
1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	7,40629	,00624	,	1,48515

TOTAL ALL COMPOUNDS 1,49E-01 g/s air emissions

Cout = concentrazione in uscita al separatore

Nella tabella BREF si fa riferimento ad un sistema di separazione denominato API. Presso la raffineria di Falconara sono invece operanti due separatori a pacchi lamellari che hanno maggiore efficienza di separazione e minore superficie esposta.

La stima emessa era stata calcolata considerando i Tanks TK1 e TK8 (quelli che accolgono il surplus idraulico) a superficie scoperta. Dopo la presentazione del rapporto nel 2005, si è provveduto a coprire il TK1 maturando un risparmio emissivo di circa 4,5 tonnellate di emissione. Il secondo serbatoio di volano è utilizzato in occasione di grandi eventi meteorici ed è normalmente vuoto. Il software tuttavia non consente di introdurre un elemento che lavori in termini discontinui (il tank c'è o non c'è, è coperto o non lo è). L'emissione imputata al TK8, pressoché equivalente a quella del TK1 è dunque da considerarsi sovradimensionata.

Carrara S.p.a. Divisione FERP – Ing.F.Apuzzo



CARRARA S.p.A.
Via Provinciale, 1E
25030 ADRO (Brescia)