

Calcolo delle Emissioni Convogliate

Ai fini del calcolo delle emissioni inquinanti in aria è possibile utilizzare specifiche formule per la determinazione della portata dei fumi da un camino in funzione della composizione del fuel:

formula semplificata per il calcolo del volume dei fumi anidri stechiometrici a c.n. (0 °C; 101,3 kPa) valida per percentuali in peso di azoto e ossigeno nel combustibile inferiori o uguali all'1%:

$$VF (\text{Nm}^3/\text{Kg}) = 8,86 \cdot C + 20,89 \cdot H_2 + 3,31 \cdot S$$

C, H₂ e S sono i rapporti peso/peso riferiti al fuel considerato.

In alternativa si può far riferimento alla seguente tabella:

Tipo di combustibile	Ossigeno di riferimento nei fumi secchi %	Volume di fumi secchi riportati all'ossigeno di riferimento Nm ³ /Kg
Olio Combustibile BTZ (S<1%)	3	11,76
Olio Combustibile MTZ (1<S<2%)	3	11,67
Olio Combustibile ATZ (2<S<3%)	3	11,63
Gasolio	3	12,00
Gas Naturale	3	13,70 (o 9,50 in Nm ³ /STDm ³)
Gas di Raffineria	3	14,00
Coke di petrolio BTZ (<1% S)	11	20,00
Coke di petrolio ATZ (S > 1%)	11	19,00

Ai fini della determinazione dell'emissioni inquinanti in atmosfera mediante **Calcolo da Fattore di Emissione**, di seguito vengono riportati i fattori di emissione riconosciuti dai principali organismi internazionali che studiano le emissioni inquinanti in aria per specifici settori industriali relativamente all'elenco degli inquinanti caratteristici del comparto raffinazione.

Di alcune sostanze non sono stati reperiti specifici fattori di emissione (fluoro, cloro e relativi composti).

SO₂

- Forni di processo, caldaie, turbogas, motori a c.i. , inceneritori;

calcolata stechiometricamente dal contenuto di zolfo nei combustibili utilizzati nella combustione.

Equazione relativa: $SO_2 (t) = 0,02 \cdot S\% \cdot Q(t)$

S% = contenuto di zolfo nel combustibile espresso in frazione dell'unità (100% vale 1)

Q = quantità di combustibile utilizzata nell'anno (espressa in tonnellate).

- Impianti di rigenerazione di catalizzatori FCC:

calcolata stechiometricamente dal contenuto di zolfo nel coke bruciato nella rigenerazione (quantità desunta da consuntivo lavorazioni raffineria mediamente pari al 5/6 % della carica).

In mancanza di dati specifici per il contenuto di zolfo, si può considerare un rapporto tra zolfo nel coke e zolfo nella carica all'impianto da 1 a 2.

- *Impianto CO boiler FCC:*

calcolata stechiometricamente dal contenuto di zolfo nei combustibili utilizzati nella combustione

- *Impianti di recupero dello zolfo:*

calcolo in funzione della quantità di zolfo prodotto e della efficienza di recupero dell'impianto:

Kg di SO₂ per ogni tonn di S prodotto = 2000 • [(100 - %rec) / %rec]

NO_x

- *Forni di processo, caldaie:*

da 4,8 (bruc. tang.) a 11,2 Kg/10³ Nm³ di gas bruciato

da 6,25 (bruc. tang.) a 12,6 Kg/m³ di olio bruciato

8,8 g/Kg di petcoke bruciato (considerando un p.c.i. di 29,31 MJ/Kg)

- *Turbogas:*

fattore di emissione: 6,6 Kg di NO_x per 10³ Nm³ di gas bruciato

8,13 Kg di NO_x per m³ di olio bruciato

- *Impianti di rigenerazione di catalizzatori FCC:*

fattore di emissione: compreso tra 0,1 e 0,4 Kg per m³ di carica all'FCC

- *Impianto CO boiler FCC:*

quantità derivante dal combustibile utilizzato da aggiungere alla quantità da rigeneratore

fattore di emissione: 6,6 Kg di NO_x per m³ di olio bruciato

2,2 Kg di NO_x per 10³ Nm³ di gas bruciato

- *Impianto di Steam reforming (produzione H₂):*

fattore di emissione pari a 25-40 mg(NO_x) /MJ di fuel (ovvero 100-140 mg /Nm³, 3% O₂)

In alternativa l'emissione di NO_x può essere calcolata mediante le Formule di Woolrich:

pet-coke NO_x (lb/h) = (Btu/h di coke fired / 3,8•10⁶)^{1,18}

olio $\text{NOx (lb/h)} = (\text{lb/h olio fired} / 248)^{1,18}$
valida per horizontal fired units
per tangentially fired units dividere per due il valore ottenuto

gas $\text{NOx (lb/h)} = (1,65 \cdot 10^{-4} \cdot (\text{cfm} \cdot C))^{1,18}$
dove C è la percentuale in peso di carbonio nel gas
e cfm sono standard cubicfeet al minuto

Particolato Sospeso Totale (PST)

- *Forni di processo, caldaie:*

Fattore di emissione: $(1,25 \times S\% + 0,38)$ Kg di PST per ogni tonn di O.C. denso bruciato
(senza abbattimento) 1,25 Kg di PST per ogni tonn di O.C. semifluido bruciato
0,88 Kg di PST per ogni tonn di O.C. fluido bruciato

- *Turbogas (caldaie di recupero):*

Fattore emissione: 0,6 Kg/m³ di olio bruciato

- *Impianti FCC:*

fattore di emissione: da 0,2 a 0,4 Kg di PST per tonn di carica impianto (senza abbattimento)
con cicloni: da 0,04 a 0,1 Kg di PST per tonn di carica impianto
con elettrofiltro: < 0,03 Kg di PST per tonn di carica impianto

PM10

Impianti di combustione in genere:

0,122 mg/Nm³ di fuel gas bruciato

per impianti con potenza >30MW

Olio combustibile: fattore di emissione in Kg/m³: 0,71 • A

per impianti con potenza <30MW

Olio combustibile: fattore di emissione in Kg/m³: 0,86 • A

dove $A = 1,12 (S\%w) + 0,37 \text{ kg/m}^3$ (ATZ)
 $A = 1,2 \text{ Kg/m}^3$ (MTZ)
 $A = 0,84 \text{ Kg/m}^3$ (BTZ)

Impianti FCC:

Fattore di emissione in Kg/m³ di carica : 0,071

Fattore di emissione in Kg/m³ di carica : 0,549 (in assenza di sistemi di abbattimento)

CO₂

Per tutte le apparecchiature di combustione la CO₂ viene generalmente calcolata dal seguenti fattori di emissione:

CH ₄	2,75	ton (CO ₂) / ton (fuel)
Fuel Gas	2,51	“ “
Olio Combustibile	3,22	“ “
Coke	3,22	“ “

Per l'impianto di produzione H₂ (mediante steam reforming) l'emissione di CO₂ può essere stimata pari a:

0,8 Kg CO₂/Nmc H₂ .

I fattori di emissioni sopra indicati, relativamente alle apparecchiature di combustione, tengono conto delle percentuali di carbonio nei fuel, assunti pari a:

CH ₄	74,9%
Fuel Gas	68,4%
Olio Combustibile	87,7%
Coke	87,7%

Qualora le caratteristiche dei fuel nel periodo risultassero sensibilmente diverse, occorre ricalcolare il relativo fattore di emissione con la formula più generale che tiene conto della percentuale di carbonio derivata dall'analisi elementare dei fuel.

In questo caso è necessario riportare sugli appositi campi nota delle schede di inserimento dei dati di emissione di CO₂ il fattore di emissione utilizzato.

In vista della prossima applicazione dei meccanismi di trading delle quote di CO₂ (e di altri gas serra), la dichiarazione sull'emissione di CO₂, assume rilevanza proiritaria. Pertanto, le emissioni di CO₂ ed i fattori di emissioni proposti, potranno essere oggetto di verifica e revisione per effetto delle direttive del CIPE in materia e del Piano Nazionale per la Riduzione delle Emissioni di Gas Responsabili dell'Effetto Serra 2003-2010 (adesione italiana al protocollo di Kyoto).

A tal fine, è necessario riportare a sistema anche il potere calorifico inferiore medio annuo di ciascun fuel per consentire l'applicazione dei fattori di emissione espressi in ton_(CO₂)/Tep.

CO

- Impianti di combustione in genere:

fattore di emissione: 0,6 Kg di CO per ogni m³ di olio bruciato
0,64 Kg di CO per 10³ Nm³ di gas bruciato

- *turbogas* 1,85 Kg di CO per m³ di olio bruciato
1,84 Kg di CO per 10³ Nm³ di gas bruciato

- *impianti FCC:*

fattore di emissione: 30 Kg di CO per m³ di carica all'impianto (senza CO boiler)

N₂O

Impianti di combustione in genere

<u>Combustibile</u>	<u>Fattori di emissione</u>	
Gas naturale	2,5	g/GJ
Gas di raffineria	1,4 ÷ 2,5	g/GJ
Olio comb. denso	1,4 ÷ 14,8	g/GJ
Coke di petrolio	14	g/GJ

Fonte: CORINAIR, Emission inventory guidebook, 1995

COV (da emissione convogliata)

- *Turbogas* 0,12 Kg/ton di fuel gas bruciato
- *Impianti combustione in genere* da 0,015 a 0,48 Kg/ton fuel gas
da 0,041 a 1,68 Kg/ton O.C.
- *Impianto FCC* 0,63 Kg/m³ di carica
Emissione trascurabile in presenza di CO boiler
- *Torce (riunisce l'off gas del blowdown e del VDU condenser)* 2,94 Kg/ton gas a torcia

CH₄ (da emissione convogliata)

- Caldaie:* fattore emissione 75 g / ton di gas naturale bruciato
- Turbine:* fattore di emissione 134 g / ton gas naturale bruciato
- Torce:* fattore emissione 20 Kg /ton gas naturale bruciato

Benzene (emissione convogliata)

- 2,57x10⁻⁵ Kg/m³ di fuel oil bruciato
- 3,4 x10⁻² Kg/10⁶ m³ di fuel gas bruciato
- 0,083 w% dei COV emessi da torce

IPA (emissione convogliata)

$1,43 \times 10^{-4}$ Kg/m³ di fuel oil bruciato

$1,1 \times 10^{-2}$ Kg/10⁶ m³ di fuel gas bruciato

Metalli Pesanti

Impianti di combustione in genere.

Come riferimento vengono riportati i fattori di emissione riportati da: U.S. EPA - AP42 - 5thEd. Vol. 1: Stationary Point and Area Sources (1996); Tables 3.1-4.

I fattori di Emissione indicati si riferiscono *all'emissione da caldaia* utilizzando olio combustibile (denso) di densità 0,95 Kg/litro e potere calorifico di 41,8 MJ/m³.

C o m p o s t o	Fattore Emissione <u>in Kg / m³</u>
Antimonio	6,3E-04
Arsenico	1,5E-04
Cadmio	4,8E-05
Cromo (VI)	3,0E-05
Cobalto	7,2E-04
Rame	2,1E-04
Piombo	1,8E-04
Manganese	3,6E-04
Mercurio	1,4E-05
Molibdeno	9,4E-05
Nichel	1,0E-02
Vanadio	3,8E-03
Zinco	3,5E-03

In alternativa, è possibile riportare l'emissione di metalli a partire dalla loro concentrazione (riferita all'olio combustibile denso).

Qui di seguito sono riportati i valori del range di concentrazione e del valor medio osservato relativamente ai metalli più significativamente presenti nel fuel.

Metal	Concentration range (ppm)	Average concentration (ppm)
V	7.23 – 540	160
Ni	12.5 – 86.13	42.2
Pb	2.49 - 4.55	3.52
Cu	0.28 – 13.42	2.82
Co	0.26 – 12.68	2.11
Cd	1.59 – 2.27	1.93
Cr	0.26 – 2.76	1.33
Mo	0.23 – 1.55	0.95

As	0.17 - 1.28	0.8
Se	0.4 - 1.98	0.75

Rif.: Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) :Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries: Draft dated January 2001

Stima delle Emissioni Diffuse

Emissione di **Composti Organici Volatili (COV non metanici = NMVOC)**

A differenza delle emissioni convogliate, la rilevazione delle emissioni diffuse viene generalmente stimata a partire da macroindicatori quali la movimentazione dei prodotti, il greggio lavorato, i volumi di stoccaggio o da specifiche condizioni chimico-fisiche di esercizio impianti. I criteri di stima, valutati sulla base di approfonditi studi da parte di organismi internazionali (EPA, API, Concawe ecc..) debbono essere applicati con coerenza, specie dove vengono presentati intervalli di coefficienti di emissione. La selezione dei migliori coefficienti di stima deve essere ampiamente dimostrata dagli utenti del sito e riportata nei campi note delle schede del SIA.

E' il caso, ad esempio dell'emissione diffusa da area impianti per la quale il rateo migliore di emissione deve essere giustificato in base all'applicazione, per tutti gli impianti del sito, di metodi di manutenzione programmata tipo LDAR (Leak Detection and Repair) o per specifici progetti di manutenzione mirata al contenimento delle emissioni fuggitive a cui evidentemente corrispondono impegni di spesa nell'anno di consolidamento.

- Emissione diffusa da Stoccaggio Prodotti

1) Serbatoi a tetto flottante

1-a) Emissioni di lavoro: $EL = 0.365 \cdot K_s \cdot 6.26^n \cdot M_v \cdot K_c \cdot D_t$

	<u>Kc</u>	<u>Mv</u>		<u>Ks</u>	<u>n</u>
Benzina	1.0	64	Tenuta primaria	1.2	1.5
Greggio	0.4	50	Tenuta secondaria	0.8	1.2

1-b) Emissioni diffusa da movimentazione:

$$EM = 0.004 \cdot C \cdot d \cdot MOV / D_t$$

dove i coefficienti C e d assumono i valori sotto riportati:

	<u>C</u>		<u>d</u>
Benzina	0.0026		750
Greggio	0.0103		850

1-c) Emissione totale per singolo serbatoio a tetto flottante: $ET = EL + EM$

EL (Kg/anno emissioni di lavoro per singolo serbatoio)

Ks Coefficiente caratteristico delle tenute

Kc Coefficiente caratteristico della tipologia di prodotto

n Esponente caratteristico delle tenute

EM (Kg/anno emissioni di movimentazione per singolo serbatoio)

Mv (peso molecolare della fase vapore)

ET (Kg/anno emissioni totali da singolo serbatoio)

D_t (diametro serbatoio in metri)

MOV (m³/anno movimentato anno)

- Emissione diffusa da Caricazione Prodotti

1) Caricazione Benzine

1-a) Senza VRU: $ECa = da\ 1\ a\ 0.33 \times CARa$ Carico autobotti

$ECf = da\ 1\ a\ 0.336 \times CARf$ Carico ferrocisterne

1-b) Con VRU: $ECr = da\ misure\ su\ camino\ VRU (< 10\% \text{ emissioni p.to } 1-a)$

1-c) Emissione totale $EC = ECa + ECf + ECr$

EC (Kg/anno emissioni totali da caricamento benzine)

CARa (m³/anno di benzina caricata su autobotti)

CARf (m³/anno di benzina caricata su ferrocisterne).

- Emissione Diffusa o fuggitiva da Area Impianti processo

Per una media raffineria europea CONCAWE stima un rateo di emissioni fuggitive da flange, tenute meccaniche di pompe e compressori, steli valvole etc. pari a:

EP = da 0.03 a 0.025 % wt del totale lavorato

EP = da 0.01 a 0.015 % wt del lavorato nel caso di raffinerie caratterizzate da programmi formalizzati di monitoraggio e manutenzione mirata al contenimento delle perdite.

EP (Kg/anno emissioni fuggitive da impianti di processo)

- Emissione da Vasche Impianto di Trattamento Effluenti (TAE)

$EF = 600 \cdot OE \cdot (-6.6339 + 0.0319 \cdot TA - 0.0286 \cdot TBP_{10\%} + 0.2145 \cdot TW)/100$

EF (Kg/anno emissione di idrocarburi da vasche TAE)

OE (m³/anno di olio in ingresso alla prima vasca o serbatoio impianto TAE)

- TA (temperatura media ambiente °F)
 TBP_{10%} (temperatura corrispondente al 10% di TBP °F)
 TW (temperatura media dell'acqua in ingresso al TAE °F).

E' disponibile presso l'unità HSE uno specifico software, che grazie all'interfacciamento in automatico con i dati di movimentazione, di stoccaggio, di assetto degli impianti e di registrazioni meteoriche locali, consente la stima delle quattro tipologie di emissioni diffuse. Tutti i siti che ne facciano richiesta potranno adottare tale applicazione quale standard per la valutazione delle emissioni diffuse e fuggitive.

- Emissione COV dalle stazioni di servizio della Rete.

Il calcolo dell'emissione COV dagli impianti rete viene eseguito tenendo conto dei seguenti contributi di emissione espressi in mg/Litro erogato:

	Benzina Senza RV	Benzina Con RV	Gasolio Senza RV
- Riempimento serbatoi interrati da ATB (Stage1)	40	40	0,4
- Refueling autovetture (senza Recupero Vapori)	1320	132	13,2
- Respirazione serbatoi interrati	120	120	1,2
- Sgocciolamenti nelle varie fasi di movimentazioni	80	80	8

Riassumendo, con i fattori di emissione proposti da API, il calcolo dei COV viene così determinato:

Rifornimento Benzina Senza RV :	1560	mg / Litro Benzina Erogata
Rifornimento Benzina Con RV :	372	mg / Litro di Benzina Erogata
Rifornimento Gasolio (RV non previsto) :	22,8	mg / Litro di Gasolio Erogato

Nota sulla stima delle emissioni COV diffuse e fuggitive.

Per ogni sorgente di emissione diffusa le stime proposte, se applicate correttamente, dovrebbero fornire un totale di emissione COV da confrontare con la seguente macro-stima indicata Corinair (1995) per il settore raffinazione:

Da un **minimo** di: **0,225 Kg / t** di greggio lavorato per raffinerie caratterizzate da un assetto di impianti moderno

Ad un **massimo** di : **0,90 Kg/ t** di greggio lavorato per raffinerie caratterizzate da un assetto di impianti non recente.

Un valor medio pari a **0,35 Kg/t** di greggio lavorato può essere ragionevolmente adottato.

Per assetto di impianto moderno si intende, in particolare, anche l'adozione in raffineria di programmi formalizzati di monitoraggio e manutenzione mirata al contenimento delle perdite per le sorgenti di emissione fuggitiva.

Rispetto al valore che si ottiene dal calcolo mediante macro-stima, è possibile assegnare le rispettive percentuali di emissione diffusa a seconda della sorgente di emissione ovvero:

Totali fuggitive da componenti impianto (valvole, pompe, compressori etc..)	47 %
Emissione diffusa da stoccaggio prodotti	16 %
Emissione diffusa da caricamento prodotti	10 %
Emissione diffusa da sistemi di trattamento acque	23 %
Altre di varia origine	4 %

Emissione di Benzene

L'emissione diffusa di benzene deve essere considerata come **contributo dell'emissione di COV** e pertanto è originata dalle stesse fonti considerate per i COV. Si considera un rapporto in peso medio C_6H_6/COV pari a circa 0,9%.

- Emissione Benzene da Stoccaggio Benzina.

Serbatoi a Tetto Fisso

Emissione da Respirazione 0,5 g(benzene)/mc di benzina stoccata

Serbatoi a Tetto Mobile

Emissione da Lavoro 1) Riempimento 10,3 g(benzene)/mc di benzina

2) Svuotamento 4,1 g(benzene)/mc di benzina

- Emissione Benzene da Caricazione Benzina

A seconda dalla modalità di caricamento:

a) Splash loading : 12,9 mg(benzene)/litro di prodotto caricato

b) Submerged loading : 5,3 mg(benzene)/litro di prodotto caricato

a) o b) con Stage I (Recupero Vapori): 0,36 mg(benzene)/litro di prodotto caricato

- Emissione Benzene da Vasche Impianto di Trattamento Effluenti

Fattori di Emissione proposti in assenza di sistemi di controllo/abbattimento

Separatore API 0,16 Kg(benzene)/1000 mc H₂O

Flottatore 0,48 Kg(benzene)/1000 mc H₂O

- Emissione fuggitiva di Benzene dall'area impianti processo (equipment leak)

Circa 0,9% della relativa emissione di COV

- Emissione fuggitiva di Benzene dalle stazione di servizio

Considerare il 0,9 % della relativa emissione COV

Stima delle emissioni di micro-inquinanti negli scarichi idrici.

L'inputazione dei dati concernenti le emissioni di inquinanti negli scarichi idrici viene normalmente effettuata in base a specifiche campagne di monitoraggio sulla qualità delle acque effluenti come previsto dalle normative vigenti.