

Saras SpA



Raffineria
Sede legale

I-09018 Sarroch (Cagliari)
S.S. Sulcitana n.195 - Km.19*
Telefono 070 90911
Fax 070 900209

Spett.le
Ministero dell'Ambiente e della Tutela
del Territorio e del Mare
Direzione Generale per le Valutazioni Ambientali
Divisione IV - Rischio Rilevante e
Autorizzazione Integrata Ambientale
Via Cristoforo Colombo, 44
00147 Roma
c.a. dott. Giuseppe Lo Presti

e p.c. Spett.le
Presidente della Commissione Istruttoria IPPC
c/o ISPRA
Via Curtatone, 3
00185 Roma (RM)
c.a. ing. Dario Ticali

Spett.le
ISPRA
Servizio Interdipartimentale per l'Indirizzo
il Coordinamento e il Controllo delle Attività Ispettive
Via Vitaliano Brancati, 48
00144 Roma (RM)
c.a. ing. Alfredo Pini

001274

Sarroch, 30 giugno 2010

Oggetto: Autorizzazione Integrata Ambientale Saras Spa - Modifica dell'impianto ai sensi dell'art.10 del D.Lgs. 59/05 - Rimodulazione degli investimenti riferiti al nuovo assetto impiantistico.

Riferimento: DVA-2010-0014752 del 09.06.2010 - Autorizzazione Integrata Ambientale dell'impianto complesso "Raffineria e Impianto di Gassificazione a Ciclo Combinato (IGCC) della società Saras S.p.A sito in Sarroch (CA).

Con riferimento all'oggetto il sottoscritto Guido Grosso, gestore dell'impianto complesso "Raffineria e Impianto di Gassificazione a Ciclo Combinato (IGCC)" della società Saras S.p.A, trasmette in allegato i documenti tecnici relativi al sistema recupero vapori da adottare al terminale marittimo, al sistema di abbattimento polveri del IV stadio dell'impianto FCC e ai sistemi di monitoraggio in continuo (SME).

Restando a disposizione per qualsivoglia chiarimento in merito, porgiamo

Cordiali saluti

CL
IR

SARAS SpA
Il Direttore di Raffineria
Ing. Guido Grosso

Direzione generale
Sede amministrativa
I-20122 Milano
Galleria de Cristoforo 8
Telefono 02 77371
Fax 02 76020640

Direzione relazioni pubbliche e
affari amministrativi
I-00187 Roma
Salita S. Nicola da Tolentino 1/b
Telefono 06 4203521
Fax 06 42035222

Cap. Soc. Euro 54.629.666,67 int. vers.
Reg. Imprese Cagliari, Cod. Fisc. e
P. Iva 00136440922

“Misure per la riduzione delle emissioni dei VOC durante le attività di carico e scarico delle navi”

Relazione Tecnica

Sommario

PREMESSA	3
1. BACKGROUND	4
2. MODELLO DI PREVISIONE EMISSIONI VOCS DA TANKERS DURANTE IL CARICO DI BENZINA VERDE.	5
3. CAMPIONAMENTO VOC DA CARICAMENTO NAVI	16
4. VALUTAZIONE DELLE TECNOLOGIE	20
5. CONCLUSIONI	25

PREMESSA

Il Decreto "AIA", DSA-DEC-2009-0000230 del 24/03/2009, autorizza la Società Saras SpA ad esercire il complesso "Raffineria e Impianto di Gassificazione a Ciclo Combinato (IGCC)" alle condizioni previste nello stesso decreto e quelle riportate nell'allegato Parere Istruttorio definitivo, comprensivo del Piano di Monitoraggio e Controllo.

Il Parere Istruttorio a pagina 34, chiede al gestore una relazione tecnica sul sistema di recupero vapori che si intende adottare presso il terminale marino.

La realizzazione di un sistema di recupero dei vapori durante le operazioni di carico delle navi cisterna al pontile non è compatibile con le attuali strutture esistenti nel nostro terminale marittimo (Saras ha trasmesso una richiesta di modifica non sostanziale all'AIA, prot. 183 del 31 agosto 2009).

L'alternativa proposta è quella di utilizzare un sistema di combustione, termica o catalitica, dei vapori che si generano durante le operazioni di carico delle benzine e della virgin naphta nelle navi cisterna.

Sono state studiate queste due alternative al fine di verificarne la fattibilità operativa e la compatibilità strutturale con l'esistente terminale marino.

La presente nota tecnica riporta gli sviluppi delle attività di studio effettuate, con particolare riferimento alla:

- valutazione mediante modello delle emissioni da caricamento navi;
- valutazione analitica da campionamento navi durante caricamento;
- valutazione e scelta delle tecnologie più adeguate in relazione alla caratteristica delle emissioni ed alla logistica del sito con particolare riferimento al terminale marittimo.

1. BACKGROUND

La Direttiva 94/63/EC ha introdotto le misure della Comunità per il controllo delle emissioni di composti organici volatili (VOC) provenienti dallo stoccaggio delle benzine e dalla successiva distribuzione alle stazioni di servizio. E' noto che i VOC emessi in atmosfera contribuiscono alla formazione di ossidanti fotochimici, come l'ozono. Tale composto in alte concentrazioni ha un effetto nocivo sulla salute umana e danneggia la vegetazione e i materiali.

2. MODELLO DI PREVISIONE EMISSIONI VOCS DA TANKERS DURANTE IL CARICO DI BENZINA VERDE.

Al fine di prevedere le emissioni dei composti organici volatili (VOCs) durante il carico di benzina verde nelle navi da trasporto di prodotti petroliferi si è scritto un modello fenomenologico predittivo.

Parte dei VOCs presenti nella benzina durante il carico evaporano nel gas inerte presente nelle cisterne. Man mano che la cisterna si riempie, a seconda del tipo di nave, il gas fuoriesce dalle valvole di sfiato per lasciar posto alla benzina.

Il modello simula il trasporto nella fase gassosa lungo l'asse verticale di un *tank*, dei singoli composti presenti in una benzina verde, durante il carico in condizioni di pressione e temperatura ambiente. Il programma tiene conto sia del trasporto in fase liquida che in fase gassosa.

Il modello ha come base la teoria dei due film, che ipotizza una resistenza al trasferimento dovuta ai film liquido e gassoso presenti all'interfaccia liquido-gas. Il modello tiene conto del transitorio e della diffusione per moto d'insieme e per trasporto diffusivo.

L'equazione differenziale, scritta in termini di composti j , che descrive il trasporto di materia è la seguente:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j^g \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C_j}{\partial z}$$

Viene risolta un'equazione per ogni componente considerato, che permette di ricavare le concentrazioni dei composti stessi nella fase gassosa per tutta l'altezza del tank, tenendo conto che il pelo liquido della benzina è in movimento durante il carico e che la velocità V_z varia durante il carico, come meglio verrà illustrato di seguito.

Per valutare il flusso di materia di ogni singolo composto che passa dalla fase liquida alla fase gassosa, si usa la seguente condizione ai limiti valida al pelo libero del liquido:

$$D_j^g \frac{\partial C_j}{\partial z} = -k_j^l (C_{bj}^l - C_{ij}^l) \quad a \quad Z = Z_l$$

L'equazione precedente lega il flusso di materia nel film liquido per ogni componente, scritto in termini di coefficienti di trasferimento nella fase liquida e salto motore tra bulk liquido e l'interfaccia gas liquido, eguagliandolo al trasporto per diffusione secondo la legge di Fick. La concentrazione del liquido all'interfaccia si ricava dalla condizione di non accumulo all'interfaccia e dalla relazione di equilibrio liquido-vapore. Il flusso all'interfaccia liquido gas si può scrivere come segue:

$$k_j^l (C_{bj}^l - C_{ij}^l) = k_j^g (C_{ij}^g - C_{bj}^g)$$

Mentre l'equilibrio liquido-vapore è espresso dalla seguente relazione:

$$y_j P_t = P_j^{vap} x_j$$

Dove y e x sono le frazioni molari dei composti j nelle fasi vapore e liquido all'interfaccia. Mettendo a sistema queste due relazioni è facile esplicitare la concentrazione dei composti j nella fase liquida all'interfaccia e poi sostituirla nell'equazione della diffusione. L'equazione della diffusione ha infine bisogno di una ulteriore condizione al contorno, che viene riportata di seguito:

$$\frac{\partial C_j}{\partial z} = 0 \quad a \quad Z = \infty$$

Questa equazione tiene conto del fatto che a distanza infinita dal pelo liquido della benzina si avrà un profilo piatto di concentrazione per ogni componente. In figura 2.1 è riportato lo schema illustrante la teoria dei due film. Di seguito si

riassume il sistema di equazioni differenziali che descrive il sistema, con le condizioni al contorno:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j^g \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C_j}{\partial z} \\ \text{Condizioni al contorno:} \\ \text{Per } t = 0, \quad \forall z \quad C_j = 0 \text{ (serbatoio vuoto)} \\ \text{Per } t > 0 \text{ si ha:} \\ D_j^g \frac{\partial C_j}{\partial z} = -k_j^l (C_{bj}^l - C_{ij}^l) \quad \text{a } Z = Z_l \\ \frac{\partial C_j}{\partial z} = 0 \quad \text{a } Z = \infty \end{array} \right.$$

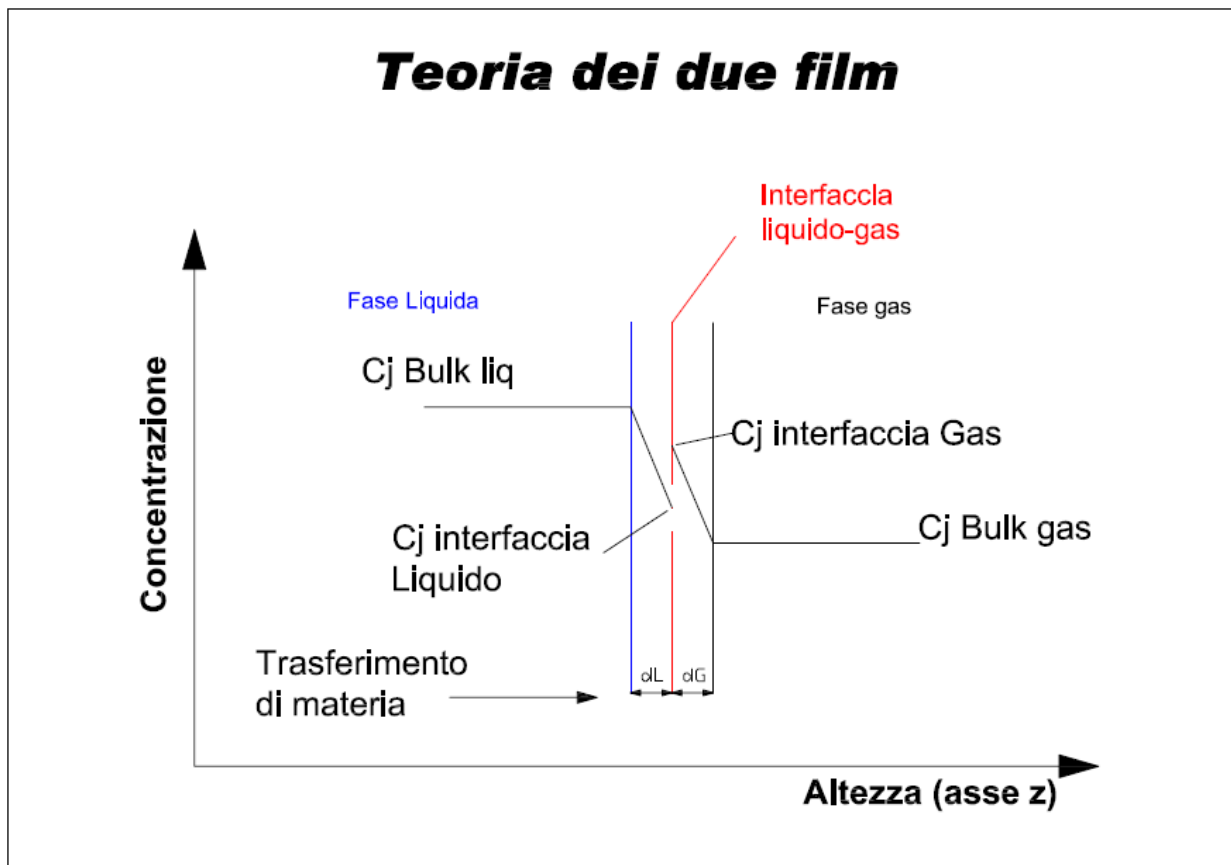


Figura 2.1: schematizzazione della teoria dei due film

Infine, viene definita la velocità V_z come segue:

$$V_z = \frac{\partial h}{\partial t} + \sum_1^{N_c} N_j \Big|_{Z=Zl} \cdot \frac{1}{C_{tot}^{gas}}$$

La velocità V_z sarà la somma di due contributi: velocità di movimento del pelo libero della benzina, dovuta alle condizioni di carico, e la velocità di evaporazione dei componenti, ottenuta come sommatoria dei flussi di tutte le specie che evaporano al pelo libero della benzina, diviso la concentrazione totale degli stessi.

Per avviare il programma si impone che al tempo zero nel serbatoio ancora vuoto non siano presenti composti organici volatili e i profili di concentrazione di ogni componente siano nulli.

L'equazione della diffusione in transitorio viene risolta per i seguenti composti:

Butani, pentani, esano, eptano, ottano, nonano, Benzene, Toluene e Xileni.

La composizione di questa benzina segue il modello proposto dalle *International Cooperative on Marine Engineering Systems* e *The society of Naval architects and marine engineers* per il carico di greggio nelle shuttle tankers.

Le ipotesi semplificative su cui si basa il modello sono le seguenti:

- Composizione della benzina ottenuta da standard di laboratorio.
- I composti sono accorpati in classi per numero di atomi di carbonio, più gli aromatici presenti in maggiore quantità.
- Nel pelo liquido del liquido si assume valido l'equilibrio liquido gas.
- Il gas inerte è considerato azoto puro, anche se l'atmosfera del tank era composta da una piccola quantità di ossigeno (3.5%), 17.4% di CO₂ e il restante azoto.
- I coefficienti di trasferimento di materia sono definiti come rapporto tra diffusività del composto nella miscela e spessore dello strato limite.
- Le diffusività in fase gas sono stimate con la correlazione di Fuller.

- Le diffusività in fase liquida sono stimate con la correlazione di *Wilke-Chang*.

Il modello, inizialmente scritto per simulare una situazione di carico continuo in un singolo *tank*, è stato poi modificato per simulare due differenti situazioni di carico.

Il **CASO A**, carico continuo riportato in figura 2.2, ipotizza che la benzina fluisce costantemente all'interno di un tank, considerati indipendenti tra di loro, e i gas inerti presenti nel serbatoio vengono scaricati lasciando posto alla benzina.

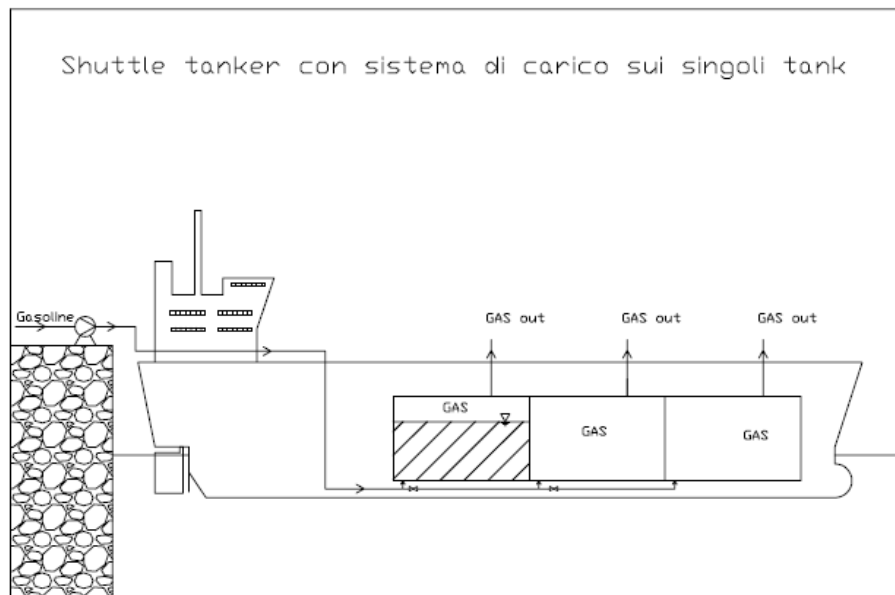


Figura 2.2

Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti dalla simulazione effettuata nelle seguenti condizioni, **CASO A**:

- Carico di circa 4000 m³ di benzina verde.
- Dimensioni serbatoio: lunghezza 12 m, altezza 15,6 m, larghezza 13 m.
- Portata di caricamento: 0.25 m³/s.
- Pressione atmosferica, 1 bar.
- Temperatura 25°C.

In figura 2.3 si riporta l'andamento relativo alla concentrazione di VOCs presenti nel gas in uscita dal serbatoio in funzione della percentuale di avanzamento del tempo di carico.

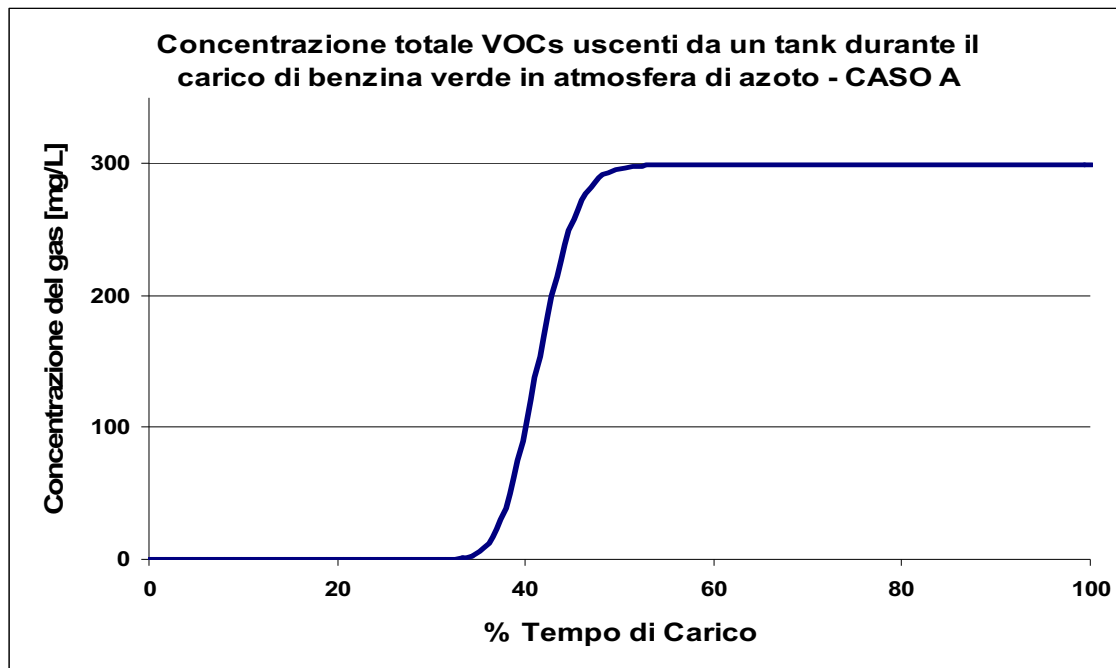


Figura 2.3

Il programma segue anche l'andamento dei profili di concentrazione all'interno del *tank* al variare del tempo per tutta l'altezza del serbatoio. In figure 2.4 e 2.5 sono riportati i profili di concentrazione per n-C4, n-C5, n-C6, n-C7, n-C8, n-C9, Benzene, Toluene e Xileni per diversi tempi di carico. Si noti l'andamento a saturazione del gas all'aumentare del tempo di carico e in prossimità del pelo liquido della benzina.

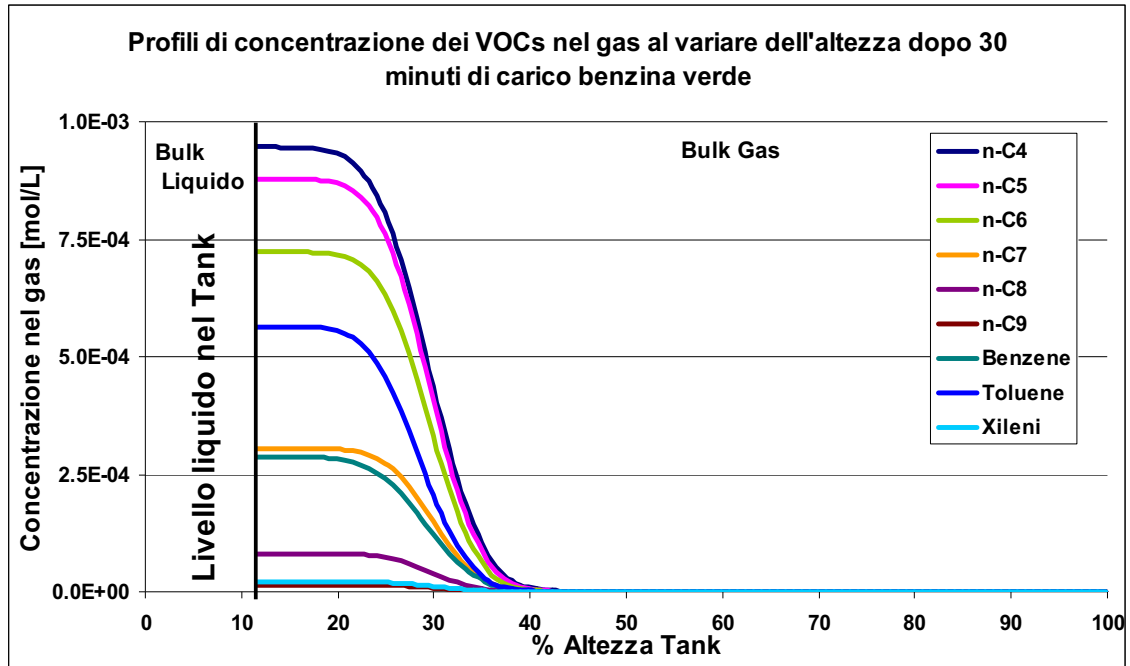


Figura 2.4

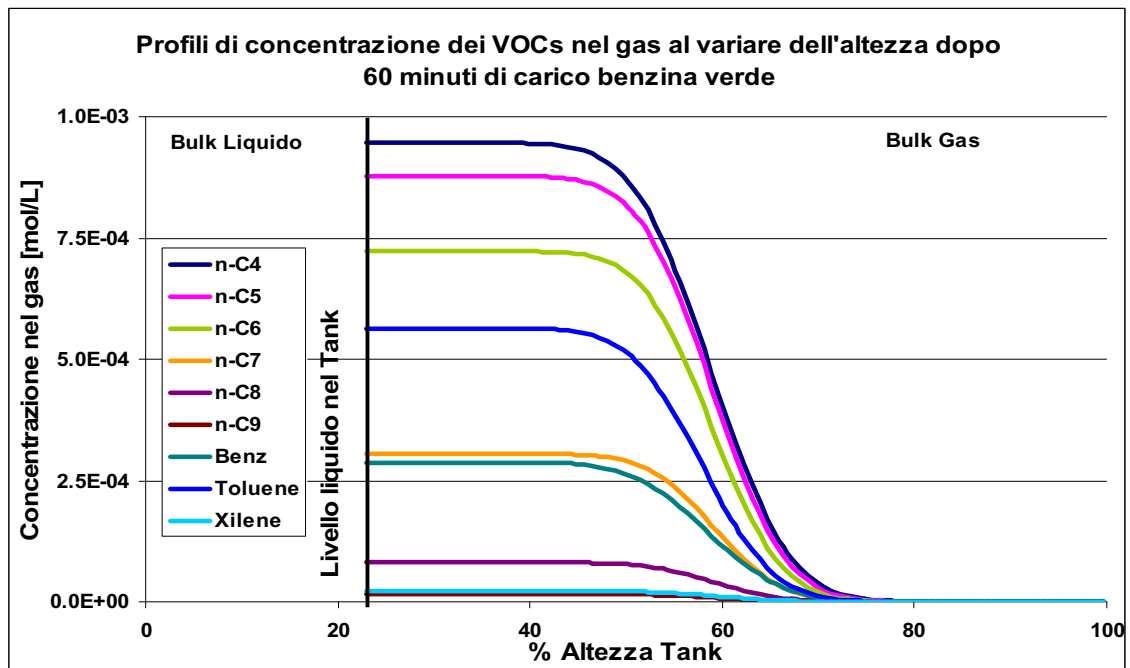


Figura 2.5

Il **CASO B** segue il seguente schema di carico: carico continuo di un'ora, stop del carico per un'ora e infine carico continuo sino a riempimento del tank.

In figura 2.6 è riportato il profilo di concentrazione totale dei VOCs dopo mezz'ora di carico. Mentre in figura 2.7 si riportano i profili di concentrazione totali dei VOCs al variare del tempo durante la fase di stop che dura un ora.

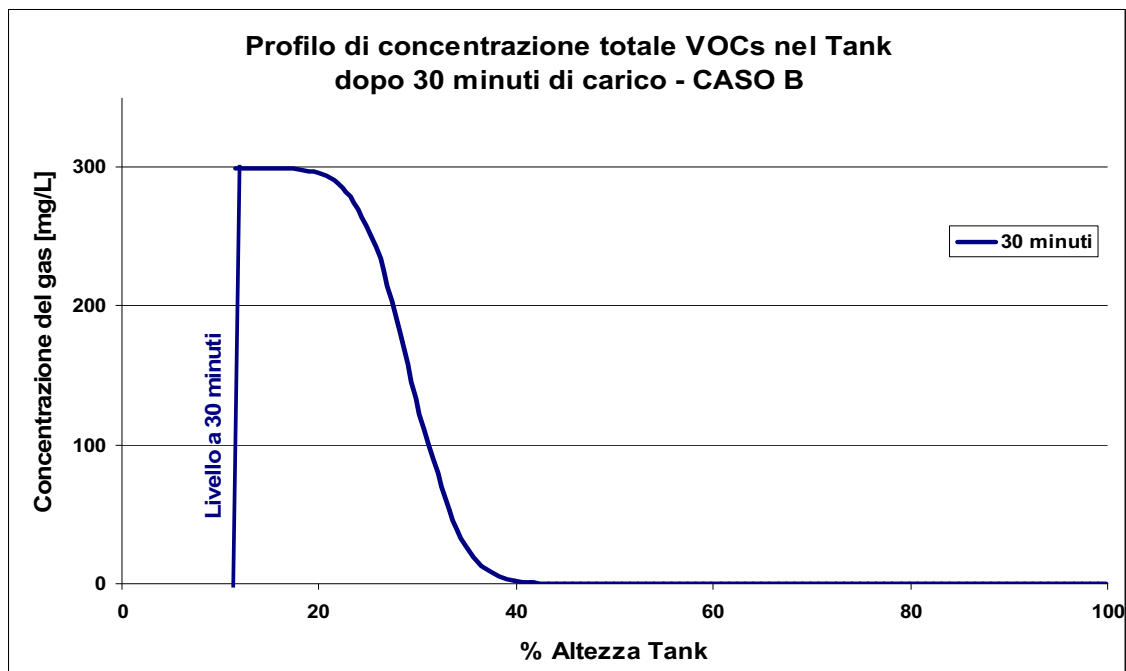


Figura 2.6

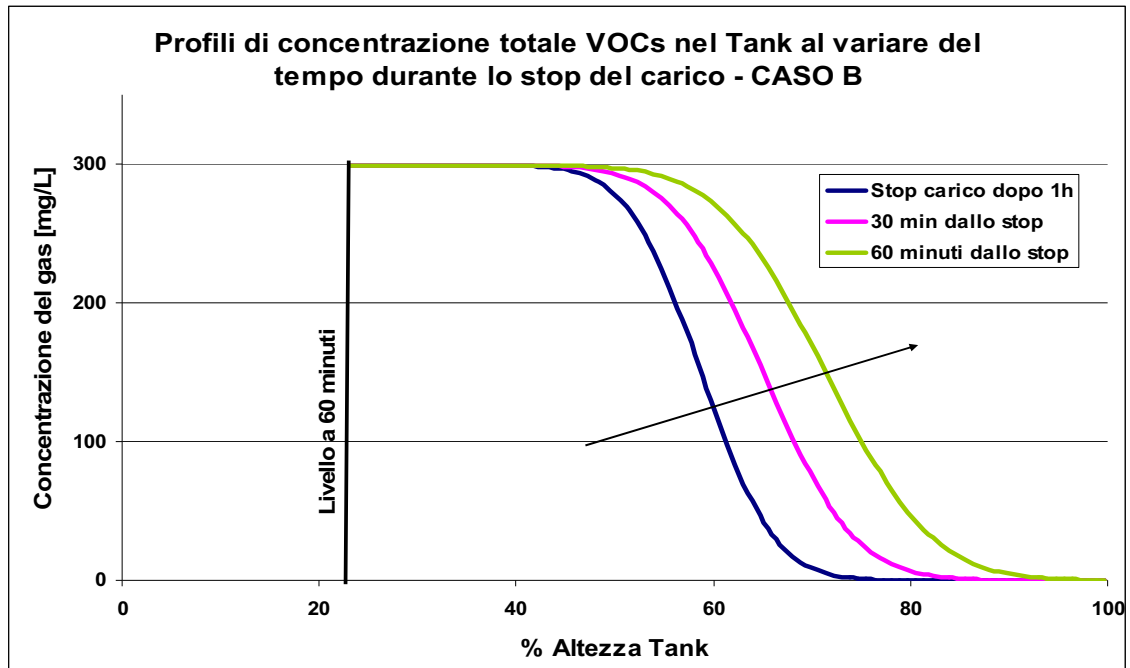


Figura 2.7

In figura 2.8 è riportato il profilo di concentrazione totale dei VOCs dopo mezz'ora dalla ripresa del carico. Si noti come l'atmosfera del tank abbia quasi raggiunto una concentrazione costante per tutta l'altezza.

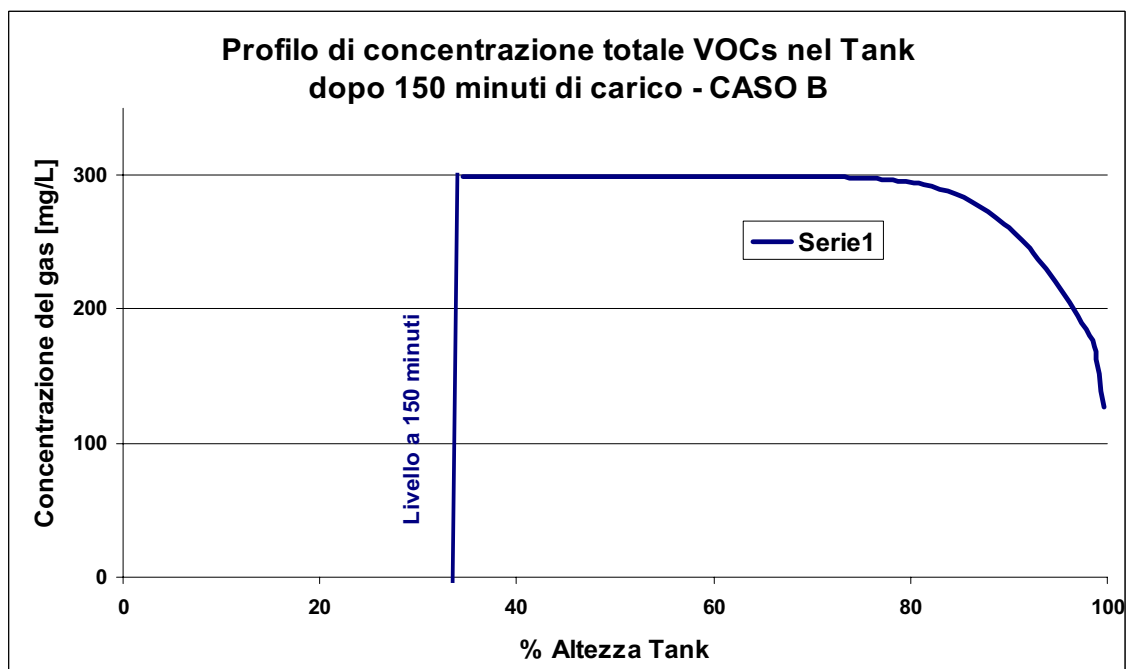


Figura 2.8

In figura 2.9 vengono riportati i profili cumulativi dei VOCs uscenti dai tank nel caso A e B. La pausa durante il carico comporta un leggero ritardo nell'uscita dei composti volatili.

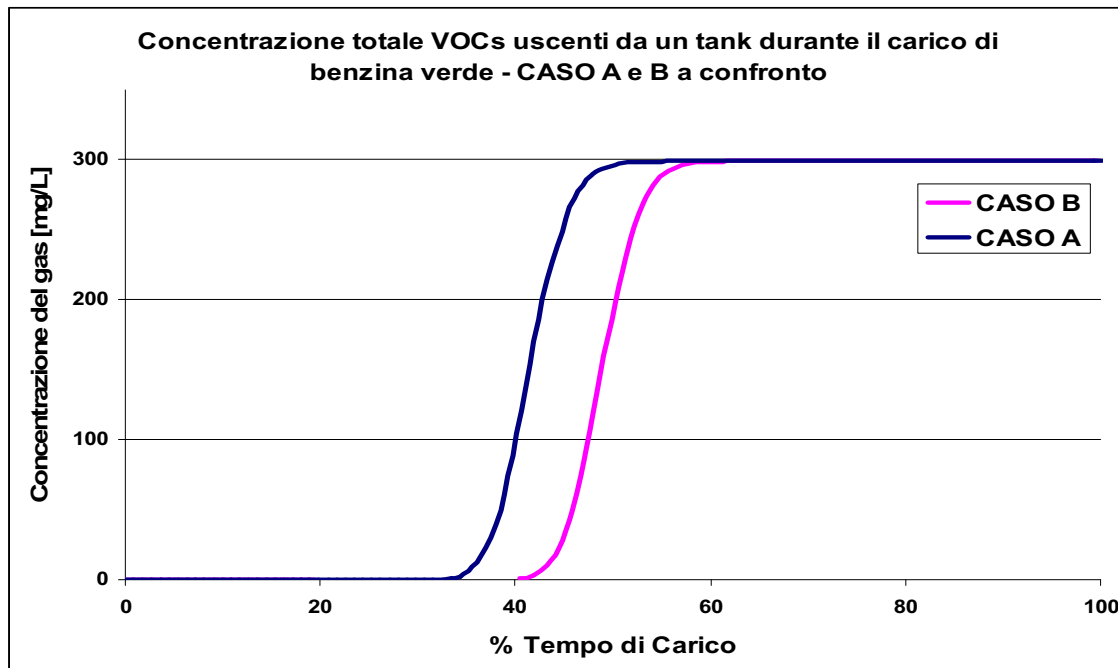


Figura 2.9

Considerazioni sui risultati del modello

La valutazione dei risultati del modello porta a dire che l'emissione di VOC inizia a circa il 40% del volume di carico.

Nelle ipotesi stimate del modello (massima emissione) e nelle diverse modalità di caricamento dei tank delle navi, si passa da una concentrazione nulla di VOC nei gas emessi durante il caricamento (<40% del volume di carico) ad una concentrazione massima di circa 300 mg/l nelle condizioni nel tank di temperatura di 25°C e pressione atmosferica.

I dati reali devono essere determinati puntualmente nelle condizioni operative effettive mediante campionamento ed analisi durante le operazioni di caricamento delle navi.

Legenda

C_j = concentrazione molare del j – esimo composto nel gas [mol / L]

$C_{b,j}^l$ = Concentrazione di j nel bulk liquido [mol / L]

$C_{i,j}^l$ = Concentrazione di j all'int. interfaccia liquido [mol / L]

$C_{i,j}^g$ = Concentrazione di j all'int. interfaccia gas [mol / L]

$C_{b,j}^g$ = Concentrazione di j nel bulk gas [mol / L]

t = tempo [s]

D_j^g = diffusività di materia nel gas [m^2 / s]

D_j^l = diffusività di materia nel liquido [m^2 / s]

Z = asse verticale del tan k

V_z = velocità di risalita composti [m / s]

K_j^g = coefficiente di trasferimento lato gas [m / s]

K_j^l = coefficiente di trasferimento lato liquido [m / s]

N_j = flusso di materia j – esimo composto [$mol / m^2 / s$]

N_c = numero totale di composti

P_t = pressione totale del sistema [atm]

P_j^{vap} = pressione di vapore di j

j = indice del generico composto

Composto	%	
	m/m	Xmol
n-C4	1.27	0.0220
n-C5	5.24	0.0731
n-C6	15.61	0.1824
n-C7	25.16	0.2529
n-C8	22.14	0.1952
n-C9	16.79	0.1318
Benzene	0.99	0.0128
Toluene	5.72	0.0625
Xileni	7.08	0.0672

3. CAMPIONAMENTO VOC DA CARICAMENTO NAVI

Al fine di determinare lo scostamento dai valori conservativi determinati mediante il modello e il caso reale di caricamento di una nave, sono stati effettuati due campionamenti in due periodi diversi al fine di valutare anche l'impatto delle diverse condizioni meteo.

Il primo campionamento è stato effettuato il 10/02/2010, mentre il secondo è stato effettuato il 5/5/2010.

La nave su cui, in entrambi i casi, sono state effettuate le attività di campionamento è la *Valle di Navarra*.

La nave è stata caricata con benzina verde invernale.

In entrambi i casi si è campionato dallo sfiato per dieci ore, acquisendo i campioni ad intervalli di 1 ora, durante l'intera operazione di caricamento.

I campioni sono quindi stati analizzati in GC-MS.

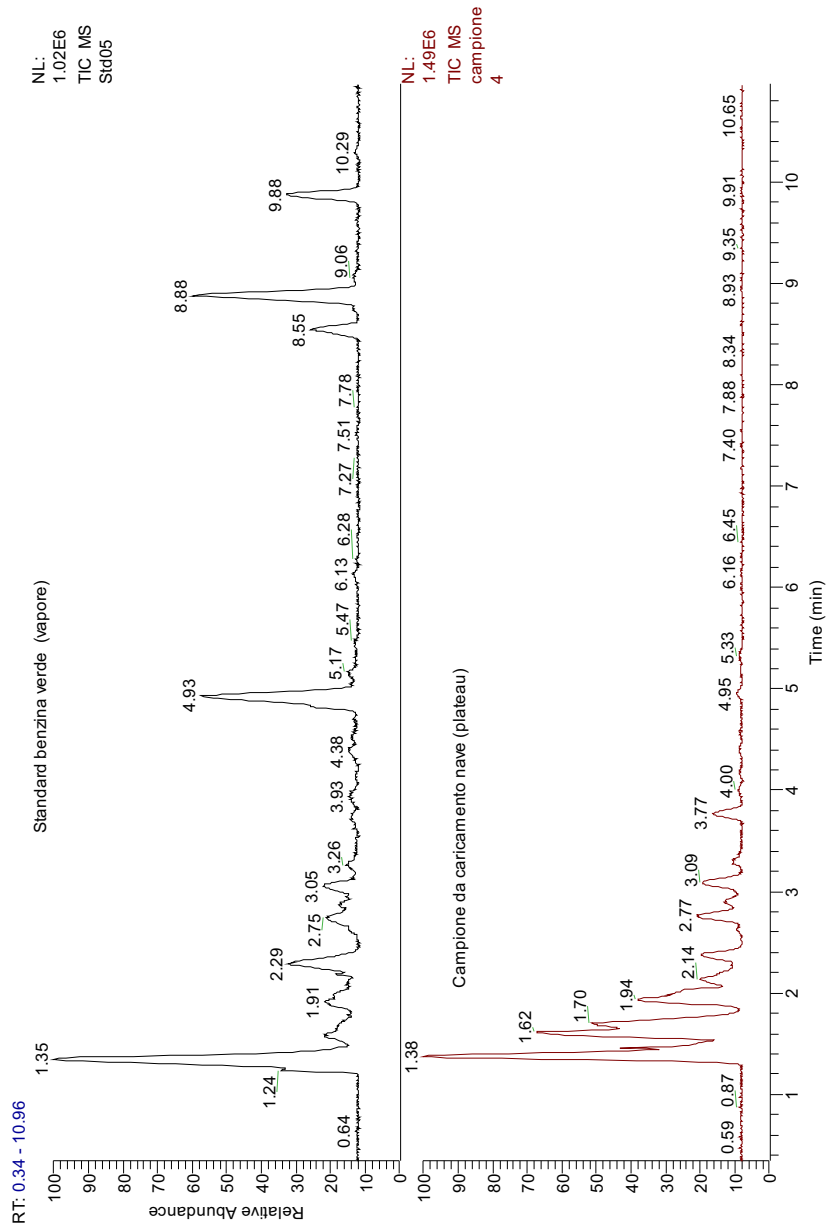
La determinazione analitica delle sacche di gas campionati durante le operazioni di caricamento delle navi è stata effettuata mediante confronto con analisi di vapori di quantità note di benzina verde.

Il cromatogramma sotto riportato evidenzia il confronto tra l'analisi della benzina verde usata come standard e il campione di gas emesso acquisito a fine caricamento.

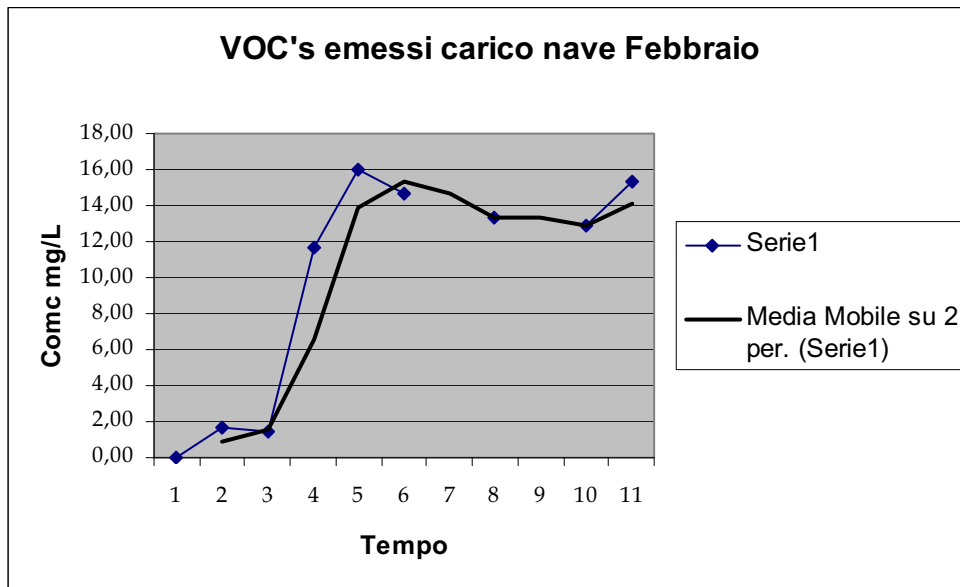
Si vede come nel campione acquisito su caricamento nave, siano presenti principalmente composti idrocarburici appartenenti alla famiglia dei C4, C5, C6 (anche con presenza di gruppi alchilici), benzene, C7.

Riduzione VOC da operazioni di carico/scarico navi

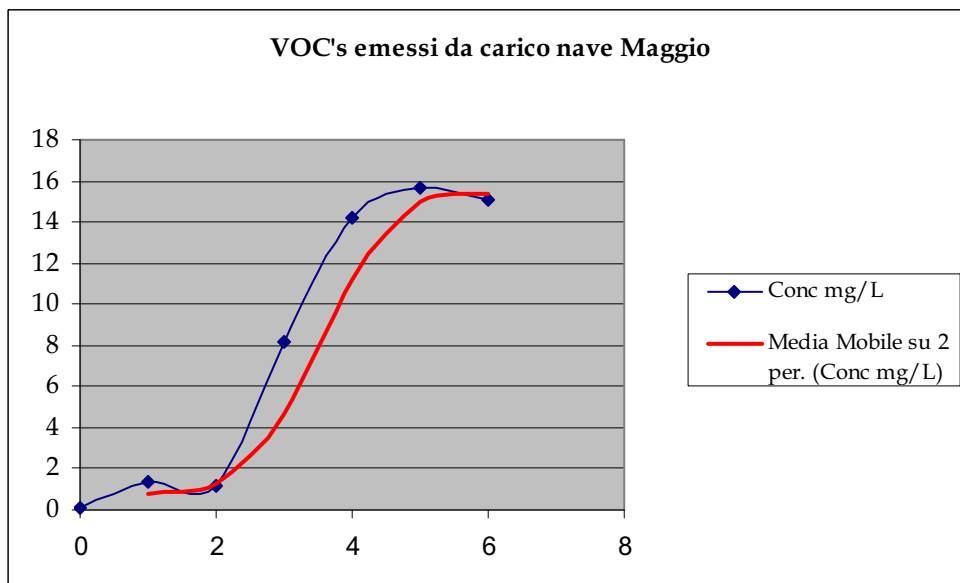
Data: 06/2010
REV.0

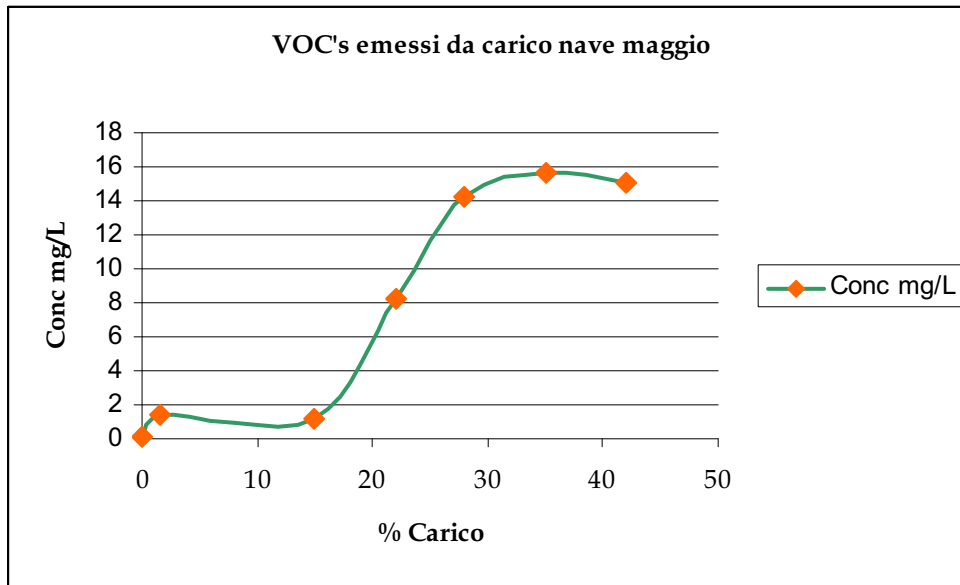


Nel grafico sotto riportato si evidenzia l'andamento della concentrazione nel tempo, nel campionamento effettuato a febbraio.



Nei grafici sotto riportati si evidenziano gli andamenti della concentrazione nel tempo e in relazione alla percentuale di caricamento della cisterna, nel campionamento effettuato a maggio.





Considerazioni sui risultati analitici

L'andamento della concentrazione di VOC nell'emissione determinato mediante campionamento ed analisi rispecchia lo stesso andamento determinato mediante il modello di calcolo.

I valori di concentrazione (concentrazione massima 16 mg/l) riscontrati per via analitica risultano inferiori ai risultati del modello come era da aspettarsi date le assunzioni conservative dello stesso.

Ma il fatto di essere molto lontani dal dato calcolato, porta alla necessità di dover ricampionare almeno in altri due casi i gas emessi durante le attività di caricamento delle navi.

4. VALUTAZIONE DELLE TECNOLOGIE

È stata effettuata una valutazione comparativa delle tecnologie applicabili con particolare riferimento ai processi di ossidazione termica rigenerativa e di ossidazione termica recuperativa anche mediante un confronto tecnico con primarie società operanti nel settore.

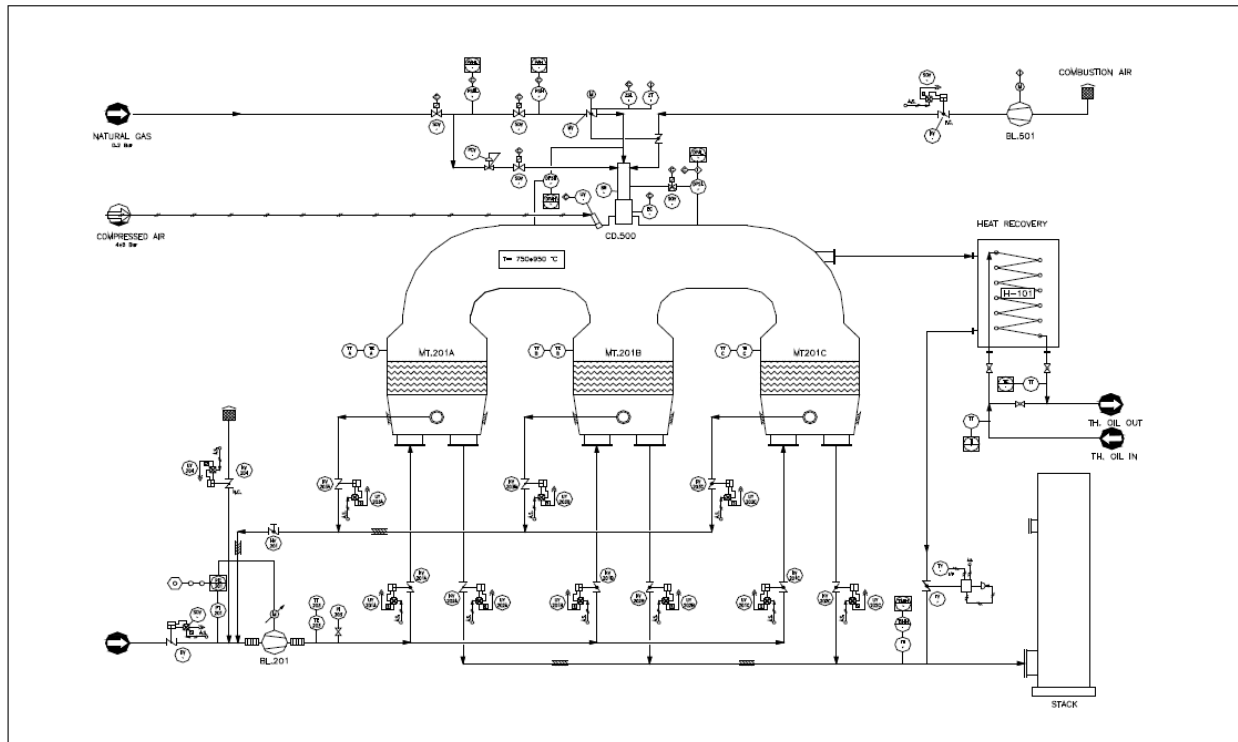
4.1 PROCESSO DI OSSIDAZIONE TERMICA RIGENERATIVA

Caratteristiche

- Processo affidabile, sicuro facilmente valutabile dal punto di vista economico
- Facile gestione
- Bassi costi di funzionamento
- Garantisce emissioni in conformità a quanto dichiarato
- Buona flessibilità

Basi di processo:

L'ossidatore termico rigenerativo permette l'ossidazione del solvente aumentando la temperatura dell'aria inquinata oltre i 750 -800°C con un bon sistema di recupero calore utilizzando materiale ceramico.



Descrizione del processo

Lo schema di flusso sopra riportato mostra un impianto a 3 torri.

Ogni torre rigenerativa contiene materiale ceramico che a seconda della direzione del flusso, assorbe il calore dal gas depurato o pre riscalda l'aria inquinata prima della combustione.

L'aria inquinata proveniente dal processo è spinta dal ventilatore attraverso il letto della camera 1 e fatta uscire, dopo l'ossidazione degli inquinanti in camera di combustione, attraverso il letto della camera 2.

Durante questa fase mentre il materiale ceramico della camera 1 si raffredda e quello della camera 2 si riscalda la camera 3 viene flussata con aria pulita proveniente dalla camera di combustione.

Quando la camera 1 è diventata fredda, la camera 2 è diventata calda e la camera 3 è stata pulita avviene l'inversione del flusso, l'aria passa dalla camera 2 alla camera 3 e la camera 1 viene flussata.

Il tempo medio di un ciclo varia da 60-120 sec., secondo la natura e la concentrazione degli inquinati.

La temperatura di combustione di 800 °C viene mantenuta dal calore prodotto dall'ossidazione degli inquinati, oppure, se la loro concentrazione non è sufficiente con

aggiunta del combustibile di supporto Il tempo di resistenza nella camera di combustione è approssimativamente di 1 secondo.

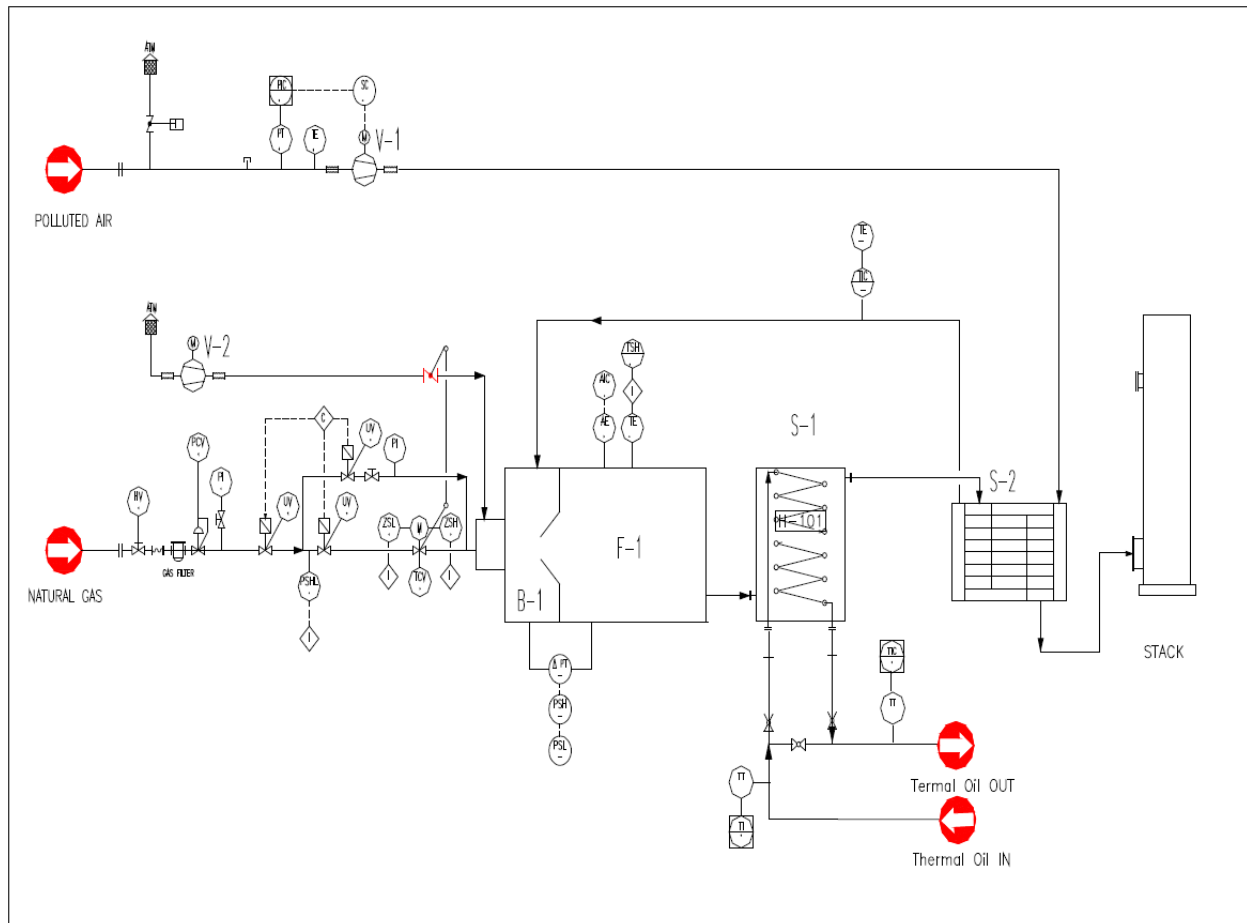
4.2 PROCESSO DI OSSIDAZIONE TERMICA RECUPERATIVA

Caratteristiche:

- Processo affidabile, sicuro facilmente valutabile dal punto di vista economico
- Facile gestione dell'impianto
- Alti costi di funzionamento con basse concentrazioni rispetto all'ossidatore termico rigenerativo
- Garantisce emissioni in conformità a quanto dichiarato

Basi di processo:

L'ossidatore termico recuperativo permette l'ossidazione del solvente aumentando la temperatura dell'aria inquinata oltre i 750-800°C con uno scambiatore aria/aria



Descrizione del processo:

Lo scopo dell'impianto è di ossidare attraverso il processo termico i solventi o inquinanti contenuti nell'aria proveniente dalla produzione.

La corrente inquinata è inviata allo scambiatore, per mezzo di un ventilatore, dove viene pre riscaldata grazie al calore contenuto nell'aria depurata.

La corrente inquinata entra nella camera di combustione la cui forma e dimensioni sono scelte in modo da assicurare una temperatura uniforme e una buona distribuzione del calore. Qui avviene il processo di ossidazione.

Il bruciatore fornisce il calore necessario a ottenere la rapida e completa combustione degli inquinati, in regime turbolento con bassa produzione di NOx.

Il flusso di aria purificato esce dalla camera di combustione e prima di entrare nello scambiatore di preriscaldamento dell'aria inquinata passa attraverso un bruciatore di recupero dove viene riscaldato l'olio diatermico utilizzato in produzione.

L'aria purificata viene espulsa in atmosfera attraverso un camino.

Si stima che per la realizzazione di sistemi di questo tipo (progettazione, acquisto materiali, messa in opera e collaudo) saranno necessari almeno 36-48 mesi.

5. CONCLUSIONI

I dati di concentrazioni di VOC nei gas emessi durante il caricamento delle navi derivanti dal modello di calcolo ed anche dai preliminari dati sperimentali portano a orientare la scelta della tecnologia nel processo di Ossidazione termica rigenerativa.

Essendo tale tecnologia più complessa e pesante dell'altra, verrà nei prossimi mesi valutata anche in termini di compatibilità con la struttura del pontile.

Le nuove attività di campionamento permetteranno di dimensionare in maniera più corretta l'impianto tenendo conto anche delle condizioni meteo estive.

Gli ulteriori dati sperimentali permetteranno, inoltre, di calibrare il modello conservativo al caso reale, al fine di avere uno strumento idoneo sia per il dimensionamento dell'impianto che per la successiva fase di gestione dello stesso.

A valle della verifica strutturale e dell'attività sperimentale e di dimensionamento dell'impianto, verrà predisposta e trasmessa una nuova relazione tecnica di avanzamento del progetto.