



**Piano di Monitoraggio delle  
Emissioni Odorigene**

*Preparato per:*  
Raffineria di Taranto

*//* Dicembre 2010  
Revisione N° 43986925

**Titolo Progetto:** Piano di Monitoraggio delle Emissioni Odorigene**Sito:** Raffineria di Taranto**N° Progetto:** 43986925**Nome del Contatto presso il Cliente:** Francesco Picardi**Nome della Società Cliente:** Raffineria di Taranto**Emesso Da:** URS Italia S.p.A. - Via Watt, 27 - 20143 Milano**Percorso di Creazione / Approvazione del Documento**

<b>Versione: Bozza</b>	<b>Nome</b>	<b>Firma</b>	<b>Data</b>	<b>Ruolo</b>
Preparato da	Simona Perissinotto, Antonella Pizzarelli		Dicembre 2010	Senior Consultant
Controllato da	Fabio De Palma		Dicembre 2010	Director
Approvato da	Fabio De Palma		Dicembre 2010	Director

**Percorso di Revisione del Documento**

<b>Versione</b>	<b>Data</b>	<b>Dettagli delle Revisioni</b>
0	Dicembre 2010	Versione Originale

**COPYRIGHT**

© Il presente Rapporto è di proprietà di URS Italia S.p.A. e URS Corporation Limited. Qualsiasi riproduzione non autorizzata o utilizzo da parte di qualsiasi soggetto, al di fuori del suo destinatario, è strettamente proibito.

## INDICE

Sezione	N° di Pag.
<b>INTRODUZIONE E OBIETTIVI.....</b>	<b>1</b>
<b>1. CARATTERIZZAZIONE DELLE SOSTANZE ODORIGENE.....</b>	<b>2</b>
1.1. Definizione di sostanza odorigena .....	2
1.2. Normativa di riferimento .....	3
1.3. Individuazione dei preparati odorigeni presenti in raffineria .....	5
1.4. Identificazione delle classi di composti odorigeni.....	10
1.5. Identificazione delle sostanze odorigene .....	12
<b>2. INDIVIDUAZIONE DELLE SORGENTI E DELLE OPERAZIONI POTENZIALMENTE ODORIGENE .....</b>	<b>18</b>
2.1. Impianti di processo .....	18
2.1.1. Breve descrizione del ciclo produttivo .....	18
2.1.2. Individuazione delle sorgenti odorigene nell'ambito degli impianti di processo .....	21
2.2. Impianto di trattamento acque reflue (TAE).....	21
2.3. Serbatoi di stoccaggio .....	23
2.4. Aree di movimentazione prodotti .....	26
2.5. Sintesi dell'identificazione delle sorgenti .....	27
<b>3. STUDIO DELLE CONDIZIONI METEOCLIMATICHE CRITICHE PER LA DIFFUSIONE DI ODORI.....</b>	<b>29</b>
3.1. Studio dei casi di calma di vento.....	32
3.2. Studio delle direzioni dei venti .....	34
3.3. Individuazione dei recettori .....	37
<b>4. PROGRAMMA DI MONITORAGGIO DEGLI ODORI.....</b>	<b>43</b>
4.1. Marcia ordinaria degli impianti .....	43
4.1.1. Scheda di campionamento .....	44
4.2. Eventi straordinari .....	44
<b>5. INTERVENTI DI MITIGAZIONE DEGLI IMPATTI OLFATTIVI .....</b>	<b>45</b>
5.1. Sistema di Gestione Ambientale .....	45
5.2. Impianti di processo .....	46
5.2.1. Pompe e compressori.....	46
5.2.2. Prese campione.....	47
5.2.3. Spurghi di processo .....	47
5.2.4. Valvole e giunti flangiati .....	47
5.3. Impianto di trattamento acque reflue .....	47
5.3.1. Minimizzazione della produzione di reflui inviati a trattamento.....	48
5.3.2. Riduzione della contaminazione dei reflui inviati a trattamento .....	48
5.3.3. Copertura delle vasche dell'impianto TAE .....	49
5.4. Serbatoi di stoccaggio .....	50

## INDICE

Sezione	N° di Pag.
5.5. Aree di movimentazione prodotti .....	51
6. BIBLIOGRAFIA.....	52

## TABELLE

Tabella 1-1: Caratteristiche chimico-fisiche del GPL.....	7
Tabella 1-2: Caratteristiche chimico-fisiche della nafta .....	8
Tabella 1-3: Caratteristiche chimico-fisiche della benzina.....	8
Tabella 1-4: Caratteristiche chimico-fisiche del kerosene .....	9
Tabella 1-5: Classi di composti potenzialmente odorigeni.....	10
Tabella 1-6: Categorie di appartenenza dei composti in analisi .....	13
Tabella 1-7: Odor Index .....	15
Tabella 1-8: Indice di odore dei composti potenzialmente odorigeni.....	17
Tabella 2-1: Elenco serbatoi identificati come potenziali sorgenti odorigene.....	24
Tabella 2-2: Potenziali sorgenti odorigene .....	27
Tabella 3-1: Classi di stabilità atmosferica (Pasquill) .....	31
Tabella 3-2: Classificazione dei venti sulla base delle velocità (Beaufort).....	32
Tabella 3-3: intensità dei venti a Taranto .....	32
Tabella 3-4: Sintesi delle condizioni sottovento per i recettori.....	39
Tabella 4-1: Esempio di scheda di campionamento.....	44
Tabella 5-1: Interventi previsti per il sistema TAE A.....	49
Tabella 5-2: Interventi previsti per il sistema TAE B.....	50
Tabella 5-3: Interventi previsti per il sistema TAE C.....	50

## FIGURE

Figura 1-1: Procedura di valutazione dell'Odor Index .....	15
Figura 3-1: Forme dei pennacchi in funzione della stabilità atmosferica .....	30
Figura 3-2: Suddivisione dei venti per classi di intensità .....	34
Figura 3-3: Rosa dei venti.....	35
Figura 3-4: Rosa dei venti sovrapposta all'orografia .....	36
Figura 3-5: Suddivisione percentuale delle direzioni di provenienza dei venti.....	37
Figura 3-6: Ubicazione sul territorio dei recettori sensibili .....	38
Figura 3-7: punto N. 1 – Scuola elementare, via Verdi.....	40
Figura 3-8: punto N. 4 - Casa di cura S. Camillo, via Machiavelli.....	41
Figura 3-9: punto N. 5 - AUSL TA 1, via Rondinella.....	42
Figura 3-10: punto N. 12 - Parrocchia SS Croce, via Metaponto .....	42

## **INTRODUZIONE E OBIETTIVI**

Obiettivo di questo documento è di definire il Piano di Monitoraggio delle potenziali emissioni odorigene della Raffineria di Taranto, in ottemperanza a una specifica prescrizione del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATTM) avanzata nell'ambito del rilascio dell'Autorizzazione Integrata ambientale (AIA) del 24/05/2010 (U.prot DVA – DEC – 2010 – 0000273 del 24/05/2010).

In termini generali la crescente attenzione alle emissioni odorigene scaturisce da diversi fattori, tra i quali si possono annoverare la maggiore attenzione ad una più elevata qualità della vita ed il processo di urbanizzazione della popolazione che ha avvicinato pericolosamente le periferie alle zone industriali provvedendo così a dare rilevanza anche alle emissioni odorigene.

In questo contesto l'iniziale interesse per le emissioni in atmosfera, accentrato sui composti e sugli elementi che avessero rilevanza dal punto di vista sanitario e della salvaguardia dell'ambiente, si è esteso agli effetti delle emissioni odorigene in linea con l'odierna definizione di ambiente che vede questo come l'insieme di beni materiali e immateriali sui quali l'attività dell'uomo va ad incidere.

Il presente documento è articolato nel seguente modo:

- Caratterizzazione delle sostanze o classi di sostanze maleodoranti;
- Individuazione delle unità di impianto o di processo potenzialmente all'origine delle emissioni odorigene;
- Individuazione delle condizioni meteorologiche più critiche per la diffusione degli odori;
- Definizione di un programma di monitoraggio degli odori per la stima, il controllo e l'analisi degli impatti olfattivi indotti dalle operazioni della raffineria;
- Descrizione degli interventi di mitigazione intesi a evitare le emissioni di sostanze maleodoranti e a ridurre la probabilità che si verifichino.

## 1. CARATTERIZZAZIONE DELLE SOSTANZE ODORIGENE

### 1.1. Definizione di sostanza odorigena

Si definiscono sostanze odorigene i composti in grado di essere percepiti dall'olfatto; essi giungendo alla zona olfattoria della mucosa nasale in concentrazione sufficientemente elevata per poterla stimolare determinano la sensazione dell'odore.

Le principali caratteristiche di un odore sono:

- percettibilità;
- intensità;
- diffusibilità;
- tono edonico.

Una sostanza odorigena può essere percepita soltanto quando raggiunge una concentrazione minima detta "soglia di percettibilità" definita, su base statistica, come la concentrazione minima percepibile dal 50% del gruppo di persone preposte all'analisi olfattiva. Il livello di concentrazione cui corrisponde la soglia di percettibilità varia enormemente da una sostanza all'altra in funzione delle caratteristiche chimiche, ma può anche variare in misura notevole da un soggetto all'altro in funzione dell'età, dello stato di salute, ecc.; la soglia di percettibilità, inoltre, può ridursi durante l'esposizione prolungata alle sostanze odorigene in seguito a fenomeni di fatica, adattamento o assuefazione.

Nonostante vi siano parecchie eccezioni, le relazioni fra soglia di percettibilità e proprietà chimico-fisiche delle sostanze odorigene sono di norma attribuite alla tensione di vapore, alla idro- e lipo-solubilità, alla adsorbibilità.

La concentrazione di una sostanza odorigena deve essere posta in relazione anche con l'intensità della sensazione provocata o forza dello stimolo olfattivo. La soglia di discriminabilità degli odori corrisponde al minimo incremento di concentrazione di una sostanza in corrispondenza del quale il 50% dei rilevatori percepisce una differenza di odore.

La tensione di vapore è un parametro indicativo della capacità di diffusione dell'odore di una determinata sostanza, anche se è necessario analizzarla congiuntamente alla soglia olfattiva. Il parametro indicativo della capacità di diffusione dell'odore di una determinata sostanza è il cosiddetto "Odor Index" (OI), definito come il rapporto (adimensionale) fra la tensione di vapore della sostanza in ppm, e la soglia (100% del gruppo di persone preposte all'analisi olfattiva) della sostanza stessa, sempre in ppm.

La diffusibilità è un parametro importante soprattutto per quanto riguarda la cosiddetta pervasività degli odori, ovvero la capacità di certe classi di analiti di diffondere verso l'alto

maggiormente rispetto ad altre, che non riuscendovi, danno maggiori problemi di impatto sulle zone circostanti.

Il tono edonico indica la gradevolezza dell'odore.

La misura degli odori costituisce un problema non ancora completamente risolto; esistono comunque due classi di metodi di misura: i metodi analitici ed i metodi olfattometrici.

I metodi analitici sono basati sull'analisi strumentale dell'aria mentre quelli olfattometrici si basano sul rilevamento degli odori da parte di apposite giurie composte da diverse persone; certamente solo i metodi analitici sono in grado di fornire dati precisi, ma solo i metodi olfattometrici rispecchiano in modo reale quello che può essere il disturbo provocato da un determinato composto, o da un miscuglio di sostanze, sulle persone.

La molestia provocata dagli odori è un campo nel quale giocano un ruolo significativo anche fattori psicologici; ne deriva che lo studio della nocività di una sostanza aerodispersa deve essere tenuto ben distinto dallo studio del disagio derivato dalla presenza di sostanze odorigene.

## **1.2. Normativa di riferimento**

La normativa nazionale non prevede norme specifiche e valori limite in materia di emissioni di odori. Tuttavia, nella disciplina concernente la qualità dell'aria e l'inquinamento atmosferico, i rifiuti, e nelle leggi sanitarie si possono individuare alcuni criteri atti a disciplinare le attività produttive e di smaltimento reflui e rifiuti in modo da limitare le molestie olfattive.

La prima norma finalizzata a limitare le molestie olfattive sulla popolazione attraverso prescrizioni sui criteri di localizzazione degli impianti è il R.D. 27/07/1934 n. 1265, "Approvazione del Testo Unico delle leggi sanitarie", Capo III, artt. 216 e 217. Il R.D. individua le lavorazioni insalubri, definite come le manifatture o fabbriche che producono vapori, gas o altre esalazioni insalubri o che possano riuscire in altro modo pericolose per la salute degli abitanti

Successivi decreti hanno provveduto a fissare gli elenchi delle industrie insalubri; in particolare con il D.M. 02/03/1987, abrogato e sostituito dal D.M. 05/09/1994, viene fissato l'elenco delle industrie insalubri di cui all'articolo 216 del citato Testo Unico.

Tra le industrie insalubri di prima classe ritroviamo attività produttive relative a produzione e/o impiego e/o deposito di sostanze chimiche, di produzione e/o lavorazione e/o deposito di prodotti e materiali e una serie di attività industriali, potenzialmente suscettibili di rilasciare sostanze maleodoranti.

La prima norma finalizzata a limitare le molestie olfattive attraverso prescrizioni relative alle migliori tecnologie di contenimento e abbattimento delle emissioni è la Legge 13/07/1966, n. 615 "Provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico". La legge si

applica agli impianti (termici e industriali) e mezzi motorizzati, che generano “fumi, polveri, gas e odori di qualsiasi tipo atti ad alterare le normali condizioni di salubrità dell’aria e di costituire pertanto un pregiudizio diretto o indiretto alla salute dei cittadini”.

La Parte V del D.Lgs. n. 152 del 3 Aprile 2006 e s.m.i. detta le norme per la tutela della qualità dell’aria ai fini della protezione della salute e dell’ambiente e riguarda tutti gli impianti che possono dare luogo ad emissioni in atmosfera. Il decreto definisce, all’articolo 268, punto 1, inquinamento atmosferico *“ogni modificazione dell’aria atmosferica, dovuta all’introduzione nella stessa di una o di più sostanze in quantità e con caratteristiche tali da ledere o da costituire un pericolo per la salute umana o per la qualità dell’ambiente oppure tali da ledere i beni materiali o compromettere gli usi legittimi dell’ambiente”*. Gli odori molesti, anche se non esplicitamente menzionati, possono essere annoverati, in base a tale definizione, tra gli agenti di inquinamento atmosferico.

La Parte V del D.Lgs. n. 152 del 3 Aprile 2006 e s.m.i. detta le linee guida per il contenimento delle emissioni inquinanti degli impianti industriali fissando i valori minimi di emissione di alcune specifiche sostanze e per alcune tipologie di impianti. In relazione alle sostanze odorigene, intese come insieme di diversi composti tra loro interagenti e determinanti la sensazione olfattiva, gli allegati alla Parte V del citato D.Lgs. non prevedono limiti specifici.

La Parte IV del D.Lgs. n. 152 del 3 Aprile 2006 e s.m.i. non riporta prescrizioni specifiche in materia di presidi di prevenzione e limiti alle emissioni di odori, ma stabilisce che le attività di recupero e smaltimento dei rifiuti siano condotte senza utilizzare procedimenti e metodi che possano causare inconvenienti da rumori e odori.

Il D.M. 50/02/1998 relativo alle procedure di riutilizzo dei rifiuti, per gli impianti di compostaggio e di CDR, contempla tra le condizioni per l’adozione di procedure semplificate, alcuni requisiti relativi agli impianti atti a prevenire le molestie olfattive e in generale il contenimento delle emissioni di qualunque tipo.

La Parte II del D.Lgs. n. 152 del 3 Aprile 2006 e s.m.i. stabilisce che l’autorizzazione integrata ambientale ha per oggetto la prevenzione e la riduzione integrate dell’inquinamento proveniente da talune specifiche attività e prevede misure intese a evitare, ove possibile, o a ridurre le emissioni nell’aria, nell’acqua e nel suolo, comprese le misure relative ai rifiuti, per conseguire un livello elevato di protezione dell’ambiente.

Alcuni requisiti specifici per il contenimento degli odori provenienti dagli impianti di compostaggio sono contenuti in linee guida e direttive regionali (la Regione Lombardia con la DGR n. 7-12764 del 16 Aprile 2003 per prima ha introdotto delle indicazioni relative ai valori limite negli odori, espressi come Unità olfattive per metro cubo, e ai metodi di misura, limitatamente alla produzione di compost).

Nell'Ottobre 2004 In Italia è stata recepita la norma EN 13725 che si propone di standardizzare la misurazione obiettiva della concentrazione e del tasso di odore emesso da sorgenti puntiformi puntuali e areali, illustrando le tecniche dell'olfattometria dinamica.



Costituisce un riferimento anche il Manuale “metodi di misura delle emissioni olfattive” 19/2003, elaborato dall'APAT, che definisce organicamente la “questione odori” individuando le attuali metodologie di misura più affidabili ed analizzando il quadro normativo.

In generale, la normativa presa in considerazione (con l'unica eccezione della DGR Lombardia n. 7-12764/2003 ) ha affrontato il problema da un punto di vista “qualitativo”, poiché la “quantificazione”, dell'odore non è stata definita dal momento che la soglia di molestia dipende da molti fattori (soggettività, cumulabilità, condizioni meteorologiche e climatiche, ecc.).

Facendo riferimento agli effetti sulla salute che l'esposizione agli odori provoca, al di là della circostanza che concentrazioni maleodoranti possono risultare anche tossiche, c'è comunque la possibilità che l'esposizione a tali odori oltre i limiti di tollerabilità influisca negativamente sullo stato psico-fisico di una persona e sui suoi comportamenti.

Quando ciò accade, si viola il diritto alla salute (Art. 32 Costituzione) *“da intendersi come stato di benessere psico-fisico la cui lesione viene determinata da ogni immissione idonea a provocare stress, esasperazione e tensione psicologica anche a prescindere dalla prova dell'esistenza di patologie”*.

La Raffineria di Taranto rientra tra le attività industriali che possono potenzialmente generare emissioni di sostanze odorigene in atmosfera. Tale fenomeno risulta correlato sia al tipo di sostanze generalmente movimentate sia alla tipologia specifica di operazioni effettuate all'interno di tale realtà produttiva.

Il processo di caratterizzazione delle emissioni odorigene prodotte dallo stabilimento è stato sviluppato secondo le seguenti fasi:

- individuazione dei preparati che possono causare odore;
- individuazione, per ogni preparato, delle classi di composti potenzialmente odorosi;
- identificazione, per ogni famiglia di composti, delle specifiche sostanze odorigene.

### **1.3. Individuazione dei preparati odorigeni presenti in raffineria**

La Raffineria di Taranto ha identificato come potenziale causa di odori i seguenti preparati:

1. Petrolio grezzo;
2. GPL/Fuel gas;
3. Nafte;

4. Benzine;
5. Kerosene;
6. Sode esauste;
7. Acque di lavaggio.

Tali sostanze costituiscono le materie prime, i prodotti finiti ed intermedi e i sottoprodotti normalmente utilizzati nel ciclo produttivo.

Di seguito si riporta una breve descrizione delle principali caratteristiche delle sostanze identificate.

#### Petrolio grezzo

Il petrolio grezzo è un combustibile liquido di natura fossile, facilmente infiammabile, viscoso, di colore da bruno-chiaro a nero, di odore sgradevole, costituito da una miscela di idrocarburi, soprattutto alcani (molecole costituite da carbonio e idrogeno) che derivano dalla decomposizione al di sotto delle coperture sedimentarie, di organismi animali e vegetali.

La composizione elementare dei greggi può variare tra queste percentuali:

- carbonio (C)        85-90%;
- idrogeno (H)        10-14%;
- zolfo (S)            0,06-8%;
- ossigeno (O)        0-1,5%;
- azoto (N)            0-0,1%;
- metalli               0-0,03%.

Le caratteristiche chimico-fisiche del petrolio sono molto diverse a seconda della provincia petrolifera di provenienza e variano da quelle degli oli pregiati leggeri (>30°API), con basso contenuto di zolfo, a quelli degli oli pesanti (<20°API) con alti tenori di zolfo.

#### GPL

Il GPL (Gas di Petrolio Liquefatto) è una miscela commerciale di frazioni leggere di gas idrocarburi prevalentemente costituita da propano e butano (C3-C4). Al naturale questa miscela si presenta allo stato gassoso.

La maggior parte del GPL di raffinazione si ottiene dalla prima distillazione del greggio e dal processo di reforming, mentre una quota minoritaria proviene dai processi di conversione (cracking).

I GPL ottenuti dal topping e dal reforming contengono soltanto propano e butano mentre I GPL da processi di conversione hanno percentuali più o meno elevate di idrocarburi insaturi (propene e butene).

Il GPL semilavorato prodotto negli impianti di raffinazione sopra citati può generalmente contenere sostanze odorigene quali mercaptani ed acido solfidrico ( $H_2S$ ) che vengono rimosse durante i trattamenti di desolforazione a cui viene sottoposto per l'ottenimento del prodotto finito.

Per ragioni di sicurezza il GPL viene infine odorizzato prima della commercializzazione, al fine di favorire la determinazione olfattiva di eventuali fughe.

Nella seguente Tabella sono riportate alcune caratteristiche chimico-fisiche di tale sostanza.

**Tabella 1-1: Caratteristiche chimico-fisiche del GPL**

Caratteristica	Descrizione
Aspetto	Gassoso (ASTM D 4176/1).
Odore	Caratteristico se odorizzato per uso combustione o autotrazione (Legge 1083/71)
Limite di olfattività	0,2 ÷ 0,4% con odorizzante 2 ÷ 5% senza odorizzante
Tensione di vapore	1510 max kPa (37.8°C) (ASTMD D 1267)

#### Fuel Gas

Il Fuel Gas è una miscela di idrogeno ed idrocarburi incondensabili (normalmente costituito da idrogeno, metano, etano, propano e piccole percentuali di butano) e viene prodotto dagli stessi impianti di processo. Prima di essere immesso in rete viene trattato in colonne di lavaggio amminico per rimuovere l' $H_2S$ . Il contenuto di zolfo del Fuel Gas, generalmente dell'ordine di qualche centinaia di ppm, è pertanto molto ridotto.

#### Nafta

Frazione di greggio genericamente definita come frazione contenente principalmente idrocarburi alifatici (lineari) con punto di ebollizione tra 30 e 190°C. E' un prodotto intermedio della raffinazione del petrolio tra la benzina ed il kerosene, si presenta come un liquido incolore e viene spesso utilizzato come carica del reforming catalitico per ottenere benzine.

La nafta semilavorata prodotta dagli impianti di processo può generalmente contenere sostanze odorigene quali mercaptani ed idrogeno solforato ( $H_2S$ ) che vengono rimosse durante i trattamenti di desolforazione a cui viene sottoposta per l'ottenimento del prodotto finito.

Nella seguente Tabella sono riportate alcune caratteristiche chimico-fisiche di tale sostanza.

**Tabella 1-2: Caratteristiche chimico-fisiche della nafta**

Caratteristica	Descrizione
Aspetto	Liquido mobile.
Odore	Caratteristico odore aromatico
Tensione di vapore	0.1-0.3 kPa a 20°C

#### Benzina

Miscela di idrocarburi avente numero di atomi di carbonio C4 - C12; essa viene prodotta da idrocarburi ottenuti da vari processi di raffinazione che danno così luogo a diversi tipi di benzine (es. benzine di cracking catalitico, leggera, isomerata, alchilata, riformata alle quali si aggiungono composti come l'MTBE o il butano). Tutti i prodotti utilizzati nella fase di blending per la produzione della benzina finita sono praticamente privi di zolfo o di composti solforati.

Nella tabella che segue si riportano le proprietà chimico-fisiche del prodotto.

**Tabella 1-3: Caratteristiche chimico-fisiche della benzina**

Caratteristica	Descrizione
Aspetto	Liquido mobile
Odore	Pungente
Tensione di vapore	0,35-90 kPa (37.8°C) (ASTMD D 2889)

#### Kerosene

Frazione di idrocarburi intermedia tra la benzina ed il gasolio (miscela costituita prevalentemente da idrocarburi C9 - C16) ottenuta per distillazione dal petrolio greggio tra 150°C e 250°C o da processi di conversione.

Presenta caratteristiche variabili a seconda del greggio da cui deriva. La densità è in genere compresa tra 40 e 46 °API.

Il kerosene semilavorato prodotto negli impianti di raffinazione può generalmente contenere composti solforati che vengono rimossi durante i trattamenti di desolfurazione a cui viene sottoposto per l'ottenimento del prodotto finito.

Nella tabella che segue si riportano alcune caratteristiche chimico-fisiche del prodotto.

**Tabella 1-4: Caratteristiche chimico-fisiche del kerosene**

Caratteristica	Descrizione
Aspetto	Liquido limpido (ASTM D 4176/1).
Odore	Tipico
Tensione di vapore	20 max kPa (37.8°C) (ASTMD D 323)

#### Sode esauste

La soda viene utilizzata in Raffineria in diversi processi (Unità Frazionamento Gas LPG, Unità Merox (Merox LPG e Merox C5/C6) e Trattamento Sode Esauste, Unità di Trattamento Acque Acide SWS 1, SWS 2 e SWS 3, etc.).

La soda esausta viene prodotta principalmente presso le unità Merox.

Le unità Merox, progettate per la desolforazione del GPL e della nafta provenienti dall'unità Gascon e del GPL proveniente dalla distillazione atmosferica.

Le unità Merox comprendono una colonna di prelavaggio con soda e una successiva colonna di contro lavaggio. Le sode esauste sono ossidate previa iniezione di aria e quindi inviate ad un separatore dei disolfuri formati i cui off-gas vengono inceneriti ai forni TSTC o Claus, mentre la parte liquida viene inviata al trattamento sode esauste (unità 2800). Il fondo del separatore costituisce invece la soda rigenerata che viene ricircolata in impianto.

L'unità 2800 separa soda ed idrocarburi, inviati a slop. La soda, previo preriscaldamento con l'effluente ed immissione di aria, viene alimentata ad una colonna di ossidazione. La soda gassosa viene inviata al forno Claus per incenerimento mentre la soda liquida viene neutralizzata con HCl. Dal fondo del serbatoio si recupera la soda neutralizzata inviata all'unità di trattamento acque reflue. Alternativamente la soda può essere inviata ai Desalter dell'unità CDU.

#### Acque di lavaggio

Le acque di lavaggio sono le soluzioni acquose prodotte durante il processo negli impianti dove avvengono reazioni di desolforazione o di cracking. Esse contengono generalmente  $H_2S$ , ammoniaca ( $NH_3$ ) ed idrocarburi. Al fine di ridurre il contenuto prima del loro invio all'impianto di trattamento acque reflue, la Raffineria di Taranto sottopone tali acque ad un pre-trattamento di degassaggio negli impianti di Sour Water Stripping (SWS).

#### 1.4. Identificazione delle classi di composti odorigeni

Sulla base della composizione di ciascun preparato, la Raffineria ha proceduto all'identificazione delle classi di composti che possono essere causa di odori.

La seguente Tabella fornisce un quadro di sintesi relativo alle classi di sostanze potenzialmente odorigene presenti nelle tipologie di preparati in analisi.

**Tabella 1-5: Classi di composti potenzialmente odorigeni**

Preparato	Classi di composti
Grezzo	COV - H <sub>2</sub> S - RSH
GPL/Fuel Gas	COV - H <sub>2</sub> S - RSH
Nafte	COV - H <sub>2</sub> S - RSH
Benzine	COV - H <sub>2</sub> S - RSH
Kerosene	COV - H <sub>2</sub> S - RSH
HC vari per analisi di laboratorio	COV - H <sub>2</sub> S - RSH
Sode esauste	COV - H <sub>2</sub> S - RSH
Acque di lavaggio	COV - H <sub>2</sub> S - RSH – NH <sub>3</sub>

In seguito è proposta una breve descrizione delle classi di composti in analisi, con particolare riferimento alle proprietà odoranti.

##### Composti Organici Volatili (COV)

Per composti organici volatili (COV) si intende un insieme di classi di specie di natura organica, caratterizzate da basse pressioni di vapore a temperatura ambiente. Pertanto tali composti si trovano in atmosfera principalmente in fase gassosa.

I COV includono gruppi diversi con comportamenti fisici e chimici diversi. Si classificano come COV sia gli idrocarburi contenenti carbonio ed idrogeno come unici elementi (alcheni e composti aromatici) sia composti contenenti ossigeno, cloro o altri elementi tra il carbonio e l'idrogeno, come gli aldeidi, eteri, alcool, esteri, clorofluorocarburi (CFC) ed idroclorofluorocarburi (HCFC). Vengono definiti composti organici volatili tutti i composti che presentano, in condizioni ambiente, una pressione di vapore maggiore o uguale di 1,3 hPa.

La volatilità è uno dei principali fattori chimico-fisici che definiscono il potenziale odorigeno di un composto. Questa proprietà influenza in particolar modo la fase iniziale del meccanismo di percezione, ovvero l'interazione tra le molecole odorigene e le cellule olfattive. La maggior parte dei meccanismi coinvolti nell'interazione odoranti-recettori è tuttora sconosciuta, così come le relazioni tra la chimica delle molecole e il potenziale odorigeno.

La natura volatile è uno dei requisiti a cui le molecole devono rispondere per poter effettivamente costituire uno stimolo olfattivo. Molecole piccole (dimensioni inferiori ai 300 Dalton) e volatili sono in grado di raggiungere la parte superiore delle cavità nasali ed essere adsorbite dalla superficie della mucosa.

La tensione di vapore è il parametro indice della volatilità della sostanza. Esistono comunque eccezioni, ovvero sostanze che, pur caratterizzate da basse tensioni di vapore, sono fortemente odorose e sostanze dall'altissima tensione di vapore, ma dall'elevata soglia olfattiva (e quindi meno odorose).

La tensione di vapore è un parametro di primaria importanza nella valutazione delle proprietà odorigene di una sostanza: mediante questa grandezza è calcolato l'Odor Index, per la cui trattazione si rimanda al paragrafo 2.3.

#### Idrogeno solforato ( $H_2S$ )

L'idrogeno solforato ( $H_2S$ ) è un composto volatile che, nel normale ciclo di lavorazione di Raffineria, viene principalmente prodotto durante i processi di idrogenazione e desolforazione dei composti solforati (mercaptani, tiofeni, etc) presenti nelle varie frazioni del grezzo.

L' $H_2S$  viene tuttavia anche prodotto in condizioni anaerobiche (impianti di trattamento acque reflue, reti fognarie, etc) attraverso diversi processi. La sua produzione deriva primariamente dalla scissione di aminoacidi solforati come metionina e cisterna. Molti batteri, come E. Coli, possono metabolizzarli, producendo  $H_2S$  come sottoprodotto. Un'altra via semplice di produzione dell' $H_2S$  consiste nella combinazione di carbonati e solfati. L' $H_2S$  può quindi rappresentare un indicatore di condizioni strettamente anaerobiche.

I composti dello zolfo comprendono sia composti inorganici (come  $H_2S$  e  $SO_2$ ), sia composti organici volatili con almeno un gruppo  $-SH$  (organo solfuri).

L' $H_2S$  è uno dei principali composti odoranti, caratterizzato dal tipico odore di uova marce. Tale odore è rilevabile a bassissime concentrazioni; a concentrazioni elevate l'acido solfidrico diventa invece inodore ed è fortemente tossico.

#### Mercaptani ( $RSH$ )

I mercaptani (o tioli) sono tra i composti organo-solfuri odorosi più comuni, caratterizzati da una soglia olfattiva molto bassa (tipico odore di cavolo in decomposizione). I mercaptani sono rilevabili a concentrazioni dell'ordine delle parti per bilione.

Contraddistinti dall'intenso odore sgradevole, tali composti sono aggiunti al metano e al GPL come "odorizzanti", per poterne rilevare eventuali fughe.

I mercaptani sono rilevati nelle emissioni solo in condizioni anaerobiche spinte: in caso contrario sono rapidamente ossidati a dimetildisolfuro. Questi composti sono percepiti dall'olfatto anche quando la più raffinata strumentazione analitica non è in grado di rilevarli.

Il mercaptano più importante è il metilmercaptano (metantiolo).

#### Ammoniaca (NH<sub>3</sub>)

L'ammoniaca anidra, composto inorganico dell'azoto, è un gas incolore, caratterizzato da una soglia olfattiva bassa. L'NH<sub>3</sub> si avverte nell'aria in concentrazioni di parti per milione.

L'NH<sub>3</sub> si può trovare allo stato liquido in quanto è fortemente igroscopica. Quando viene a contatto con l'acqua si trasforma in NH<sub>4</sub> OH.

Nel normale ciclo di lavorazione di Raffineria, viene principalmente prodotta dagli impianti di desolforazione nei quali avviene la conversione dei composti azotati (piridine, crinoline, indoli, ecc.) presenti nelle varie frazioni del grezzo e si ritrova generalmente disciolta nelle acque di lavaggio prodotte dagli impianti stessi.

L'NH<sub>3</sub> viene inoltre prodotta in condizioni anaerobiche dalla scissione degli amminoacidi in condizioni anaerobiche da parte di numerosi batteri, tra cui il comune E. Coli. Le ammine si formano generalmente a valori di pH bassi durante le fermentazioni anaerobiche (sezioni biologiche di impianti di trattamento acque reflue).

### **1.5. Identificazione delle sostanze odorigene**

Per ciascuna delle classi di composti in analisi, si è proceduto all'individuazione delle singole sostanze riconosciute in letteratura come potenzialmente odorigene. In particolare, tale selezione è stata effettuata sulla base delle informazioni contenute nelle Linee Guida APAT "Metodi di misura delle emissioni olfattive" - 2003, (Appendice "Limiti di Soglia").

La seguente Tabella riporta le singole sostanze indicate nelle Linee Guida, suddivise in funzione della classe di appartenenza (COV e Mercaptani). Ai composti indicati in tabella si aggiunge l'idrogeno solforato (H<sub>2</sub>S) e l'ammoniaca (NH<sub>3</sub>).



**Tabella 1-6: Categorie di appartenenza dei composti in analisi**

COV	Mercaptani (RSH)
1,3 Ottadiene	Carbonio disolfuro
2 metilpentano	Difenilsulfide
Benzene	Dimetilsulfide
Butene	Etilmercaptano
Butadiene (1,3)	Metildisulfide
Cicloesano	Metilmercaptano
Esadiene (Diolefina C6)	n-amilmercaptano
Etano	Tiofene (C2/3/4)
Etene (etilene)	
Etilbenzene	
M xilene	
Metilcicloesano	
N butano	
N ottano	
N pentano	
Naftene C8	
N-eptano	
N-esano	
Oxilene	
P xilene	
Propano	
Propilene	
Toluene (from coke)	
Toluene (Petroleum)	

Al fine di fornire un ulteriore approfondimento della valutazione sopra esposta, per ogni singola sostanza è stato determinato lo specifico potere odorigeno, mediante la determinazione dell'Odor Index (di seguito O.I.).

L'O.I. è un parametro indicativo della capacità di diffusione dell'odore di una determinata sostanza. Tale parametro è definito come il rapporto adimensionale tra la tensione di vapore della sostanza (in ppm) e la concentrazione minima percepibile (in ppm) della sostanza stessa (vedi formula sotto riportata). La soglia di percezione a cui si fa riferimento corrisponde al valore della concentrazione minima percepibile dal 100% dei valutatori selezionati per l'analisi.

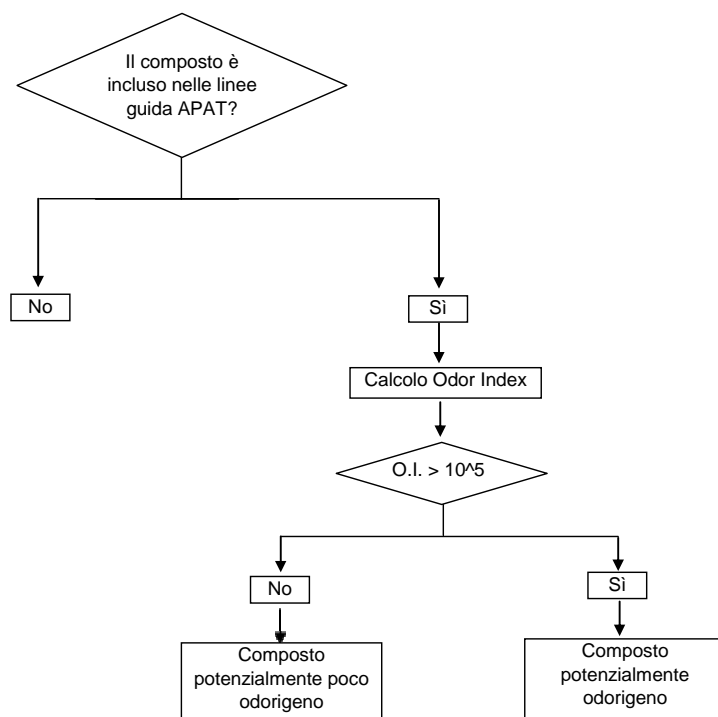
$$O.I. = \frac{\text{tensione di vapore della sostanza}}{\text{conc. min. percepibile dal 100\% del gruppo di valutatori}}$$

L'O.I. fornisce quindi informazioni relative al potenziale di una molecola odorosa di sviluppare odori riconoscibili in condizioni evaporative. L'indice non fornisce indicazioni circa la piacevolezza e la sgradevolezza dell'odore, che sono invece correlate al tono edonico.

Sono considerati potenzialmente poco odorigeni i composti che presentano un O.I. inferiore a  $10^5$ , come indicato nelle Linee Guida dell'APAT precedentemente citate.

Le soglie di percezione sono state definite secondo le indicazioni contenute nelle Linee Guida APAT "Metodi di misura delle emissioni olfattive" (Appendice – Limiti di soglia) (2003).

La seguente Figura fornisce un quadro di sintesi relativo alla metodologia di calcolo dell'indice.



**Figura 1-1: Procedura di valutazione dell'Odor Index**

Nella seguente Tabella vengono riportati i valori dell'O.I. calcolati per le sostanze indicate nella Tabella 1-6 sulla base delle rispettive tensioni di vapore e soglie di percezione.

**Tabella 1-7: Odor Index**

Composto	Categoria	Formula	Odor Index		
			Basso O.I. < 10 <sup>4</sup>	Medio 10 <sup>4</sup> < O.I. < 10 <sup>6</sup>	Elevato O.I. > 10 <sup>6</sup>
Ammoniaca	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>		X	
Acido solfidrico	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S			X
1,3 Ottadiene	COV	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	X		
2 metilpentano	COV	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>			X
Benzene	COV	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	X		
Butene-1	COV	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		X	

Composto	Categoria	Formula	Odor Index		
			Basso O.I. < 10 <sup>4</sup>	Medio 10 <sup>4</sup> < O.I. < 10 <sup>6</sup>	Elevato O.I. > 10 <sup>6</sup>
Butadiene (1,3)	COV	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>			X
Carbonio disolfuro	RSH	CS <sub>2</sub>		X	
Cicloesano	COV	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		X	
Difenilsulfide	RSH	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub>		X	
Dimetilsulfide	RSH	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S			X
Esadiene (Diolefina C6)	COV	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	X		
Etano	COV	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		X	
Etene (etilene)	COV	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		X	
Etilbenzene	COV	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	X		
Etilmercaptano	RSH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S			X
M xilene	COV	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	X		
Metilcicloesano	COV	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	X		
Metildisulfide	RSH	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>			X
Metilmercaptano	RSH	CH <sub>3</sub> SH			X
N butano	COV	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		X	
N ottano	COV	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	X		
N pentano	COV	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	X		
Naftene C8	COV	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	X		
N-amilmercaptano	RSH	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> S			X
N-eptano	COV	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	X		
N-esano <sup>1</sup>	COV	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	X		
Oxilene	COV	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	X		
P xilene	COV	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	X		
Propano	COV	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	X		

<sup>1</sup> Soglia di riferimento: concentrazione di irritazione.

Composto	Categoria	Formula	Odor Index		
			Basso O.I. < 10 <sup>4</sup>	Medio 10 <sup>4</sup> < O.I. < 10 <sup>6</sup>	Elevato O.I. > 10 <sup>6</sup>
Propilene	COV	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		X	
Tiofene (C2/3/4)	RSH	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S			X
Toluene (from coke)	COV	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	X		
Toluene (Petroleum)	COV	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	X		

Secondo la definizione dell'indice di odore, i composti che risultano potenzialmente odorigeni presentano un indice superiore a 1x10<sup>5</sup>.

Nella seguente tabella sono riportati i composti caratterizzati da valori dell'Odor Index superiore a tale limite.

**Tabella 1-8: Indice di odore dei composti potenzialmente odorigeni**

Composto	Categoria	Odor Index
N-amilmercaptano	RSH	4,30 10 <sup>+07</sup>
Metilmercaptano	RSH	4,10 10 <sup>+07</sup>
Metildisulfide	RSH	3,70 10 <sup>+07</sup>
Dimetilsulfide	RSH	2,62 10 <sup>+07</sup>
Etilmercaptano	RSH	1,21 10 <sup>+07</sup>
Tiofene (C2/3/4)	RSH	1,06 10 <sup>+07</sup>
2 metilpentano	COV	2,83 10 <sup>+06</sup>
Acido solfidrico	H <sub>2</sub> S	2,04 10 <sup>+06</sup>
Butadiene (1,3)	COV	1,91 10 <sup>+6</sup>
Difenilsulfide	RSH	7,86 10 <sup>+05</sup>
N butano	COV	3,48 10 <sup>+05</sup>
Cicloesano	COV	3,06 10 <sup>+05</sup>
Ammoniaca	NH <sub>3</sub>	1,81 10 <sup>+5</sup>
Propilene	COV	1,50 10 <sup>+05</sup>
Butene	COV	1,09 10 <sup>+5</sup>

## **2. INDIVIDUAZIONE DELLE SORGENTI E DELLE OPERAZIONI POTENZIALMENTE ODORIGENE**

Sono qui individuate tutte le unità che durante le fasi di normale funzionamento processano, mobilitano o stoccano i preparati identificati come odorigeni definiti secondo quanto indicato nel capitolo che precede, ossia secondo l'O.I.

In considerazione dello specifico ciclo produttivo della Raffineria, le potenziali sorgenti risultano le seguenti:

- impianti di processo;
- impianto di trattamento acque reflue;
- serbatoi di stoccaggio;
- aree di movimentazione prodotti.

Nell'ambito della descrizione delle sorgenti nelle normali condizioni operative verranno indicate le operazioni che potenzialmente possono essere all'origine di emissioni odorigene.

### **2.1. Impianti di processo**

#### **2.1.1. Breve descrizione del ciclo produttivo**

L'attuale ciclo produttivo si realizza da unità primaria nella quale, attraverso il processo di distillazione, il petrolio greggio viene separato nelle diverse frazioni o tagli: Gas, GPL, Naphta, Kerosene, Gasoli e Residuo.

L'unità primaria della Raffineria consiste in:

- un'unità di Distillazione Atmosferica e Vacuum (CDU);

I prodotti pesanti dalle unità di distillazione rappresentano le cariche per le unità di conversione della Raffineria.

In particolare i residui di distillazione atmosferica sono impiegati in un impianto di conversione/desolforazione catalitica (RHU), producendo gasoli pregiati e olio combustibile desolforato e demetallizzato. Inoltre, viene prodotto un taglio Vacuum Gasoil (VGO) desolforato e demetallizzato.

L'impianto integrato di Visbreaking e Thermal Craking (TSTC) realizza industrialmente processi basati su reazioni di conversione termica (craking termico). Il meccanismo prevede la rottura di molecole ad alto peso molecolare, con trasformazione dei semilavorati in componenti leggeri utilizzabili, dopo la separazione ed opportuni

trattamenti, nella formulazione di GPL, benzine e gasoli ad elevato valore aggiunto. Il complesso TSTC può essere schematizzato in quattro sezioni: sezione Visbreaker, sezione Vacuum, sezione Thermal Cracker, sezione di Frazionamento. Gli ingressi sono il residuo di distillazione, VGO da CDU e da RHU. Le uscite sono: idrocarburi leggeri, gasolio da desolforare, bitume o base olio combustibile e residuo.

L'impianto di hydrocracking (HCR) produce gasolio pregiato di altissima qualità e, come prodotti secondari della conversione, gas di Raffineria, GPL e benzine. La sezione di alimentazione del reattore tratta la corrente di gasolio da vuoto desolforato proveniente dall'unità di idrodesolforazione e conversione del residuo (RHU), unita alla corrente di gasolio da vuoto proveniente dall'unità di distillazione sotto vuoto o da serbatoio. L'alimentazione, preriscaldata e unita a una corrente ricca di H<sub>2</sub>, entra nel reattore che rimuove lo zolfo (meno di 4 ppm) e l'azoto (meno di 1 ppm) e riduce il contenuto di aromatici (fino al 6 % in peso). La corrente uscente dal reattore è composta da idrocarburi leggeri, benzine, diesel, gasolio non convertito e idrogeno in eccesso, che sono inviati nella sezione di separazione, mentre la maggior parte dell'olio non convertito è ricircolato caldo all'hydrocracker e solo una piccola parte è mandata all'unità di cracking termico.

La Raffineria opera inoltre le seguenti unità produttive:

- Unità di desolforazione catalitica che garantiscono la rimozione dei composti solforati dai prodotti (benzine, gasoli e kerosene). Nel dettaglio gli impianti di desolforazione catalitica sono:
  - unità di desolforazione HDT, per la desolforazione delle nafte ricevute dalla distillazione primaria e dagli impianti di conversione. In tale impianto le nafte vengono separate dai gas e ulteriormente frazionate per le varie utilizzazioni successive;
  - unità di desolforazione HDS1 e HDS2, in cui i distillati medi, petroli e gasoli semilavorati provenienti dalla distillazione e dagli impianti di conversione, subiscono, in presenza di catalizzatore e di idrogeno, una profonda riduzione del contenuto di zolfo per essere utilizzati come kerosene per aviazione e gasoli finiti per autotrazione o per riscaldamento;
- Unità di reforming catalitico (PLAT) che riceve le frazioni più pesanti delle nafte prodotte dall'impianto HDT e, per mezzo di reazioni catalitiche, ne eleva il numero di ottano (fino ad un valore di 98-98,5) per successiva formulazione di benzine per autotrazione. Tale qualità è raggiunta mediante una reazione endotermica favorita dalla presenza di catalizzatore al platino e dove vi è uno sviluppo di prodotti molto importanti per la Raffineria, come il GPL e l'idrogeno (quest'ultimo molto importante per alimentare gli impianti di desolforazione catalitica);
- Unità di isomerizzazione catalitica (TIP), riceve le frazioni più leggere delle nafte prodotte dall'impianto HDT e, per mezzo di reazioni di isomerizzazione, ne eleva

il numero di ottano (86-87), per successiva formulazione di benzine per autotrazione;

- Impianto LPG, riceve GPL da vari impianti a monte (CDU, HDT, PLAT, MEROX) e separa il propano e butano dalle code di prodotti C>4;
- Unità Gascon, progettata per frazionare gli idrocarburi leggeri provenienti dal complesso TSTC in fuel gas, che viene inviato alla rete di Raffineria previa rimozione dell'H<sub>2</sub>S mediante assorbimento in soluzione amminica, GPL, che viene inviato all'unità Merox per la rimozione dell'idrogeno solforato e dei mercaptani, nafta leggera, che viene inviata all'unità Merox per la rimozione dei mercaptani, nafta pesante, che viene inviata all'unità HDT;
- Unità Merox (Mercaptans Oxidation), progettata per la desolforazione del GPL e della nafta provenienti dall'Unità Gascon e del GPL proveniente dalla distillazione atmosferica. La rimozione dell'idrogeno solforato dal GPL avviene mediante assorbimento in soluzione amminica; la soluzione amminica viene rigenerata in un'apposita unità mediante strippaggio con vapore. La rimozione dei mercaptani dal GPL e dalla nafta leggera avviene attraverso estrazione con una soluzione di soda caustica; la soda caustica che si arricchisce di mercaptani viene rigenerata mediante ossidazione dei mercaptani a disolfuri e separazione dei disolfuri;
- Unità di Produzione Idrogeno che produce idrogeno con un grado di purezza al 99,5% necessario per le reazioni di desolforazione degli impianti HDT, HDS1/2 e RHU;
- Impianto sperimentale CDP/EST, impianto dimostrativo basato sul processo "Eni Slurry Technology" avente lo scopo di valorizzare le frazioni petrolifere pesanti, attraverso idrotattamento ad alta pressione e temperatura, in reattore d'impianto della frazione non convertita consente di recuperare il catalizzatore e di raggiungere alte conversioni complessive. I prodotti ottenuti sono fuel gas, nafta, gasolio ed olio;
- Impianto Idrogeno U9400, progettato per produrre un flusso continuo di idrogeno di elevata purezza (circa 99,9%vol.), per successivo utilizzo in impianti catalitici e in impianto CDP/EST. La miscela di gas idrogeno grezzo viene prodotta a partire da gas combustibile di raffineria (Fuel Gas) tramite reforming catalitico con vapore;
- Unità lavaggi Amminici (Ucarsol 1 e 2), dedicate alla separazione di H<sub>2</sub>S dal combustibile gassoso prodotto mediante trattamento con ammina;
- 3 unità Sour Water Stripper, che effettuano lo strippaggio dell'idrogeno solforato e dell'ammoniaca dalle acque acide di raffineria;
- impianti di recupero dello zolfo (CLAUS), che convertono idrogeno solforato H<sub>2</sub>S proveniente dagli impianti di desolforazione catalitica, dell'impianto SCOT (Shell Claus Off-gas Treatment) per il trattamento dei gas di coda provenienti dal



recupero zolfo e il gas acido proveniente dall'impianto ammina e dall'impianto SWS;

- 4 linee di collettori di blow-down, che convogliano i gas/liquidi residui a combustione presso 2 torce idrocarburiche.

### **2.1.2. Individuazione delle sorgenti odorigene nell'ambito degli impianti di processo**

La descrizione del ciclo di Raffineria sopra esposta evidenzia che i prodotti che contengono sostanze odorigene sono distribuiti in pressoché tutti gli impianti di processo. Pertanto, nelle normali condizioni di marcia della Raffineria, non è possibile individuare specifiche sorgenti nell'ambito degli impianti di produzione.

Seguendo le indicazioni fornite dal documento "Protocol for Equipment leak Emission Estimates" EPA-453/R-95-017, è però possibile selezionare le componenti di impianto potenzialmente responsabili di gran parte delle emissioni diffuse presenti in Raffineria:

- pompe e compressori;
- prese campione;
- spurghi;
- valvole e giunti flangiati.

## **2.2. Impianto di trattamento acque reflue (TAE)**

All'interno della Raffineria è presente un impianto di trattamento acque reflue, denominato TAE, che opera il trattamento biologico e chimico-fisico delle acque di processo dei cicli di raffinazione, prima dello scarico finale nel Mar Grande.

Nel suo complesso, l'impianto di trattamento delle acque effluenti (TAE) si suddivide in tre parti denominate TAE A, TAE B e TAE C, che ricevono/trattano i reflui provenienti da bacini di afflusso suddivisi in tre zone distinte, denominate Zona A, Zona B e Zona C, rispettivamente.

La Zona A raccoglie e tratta attraverso l'impianto TAE A, la totalità delle acque di processo e le acque meteoriche che interessano le aree occupate dagli impianti di Raffineria.

Il TAE B raccoglie le acque meteoriche e le acque di drenaggio dei serbatoi ricadenti nella "Zona B". I reflui vengono rilanciati al TAE A per il trattamento ed il successivo scarico.

Il TAE C raccoglie le acque meteoriche e le acque di drenaggio dei serbatoi della "Zona C". I reflui vengono rilanciati al TAE B e quindi al TAE A per il trattamento e successivo scarico.

L'impianto TAE C prevede le seguenti sezioni:

- Separatore di tipo API;
- Sezione di accumulo;
- Rilancio al TAE B.

L'impianto TAE B prevede le seguenti sezioni:

- Separatore di tipo PPI;
- Accumulo acque meteoriche;
- Rilancio a TAE A.

L'impianto TAE A è composto dalle seguenti sezioni principali:

- Trattamento chimico-fisico, composto da:
  - Disoleazione e rimozione dei solidi sospesi in separatori tipo P.P.I.;
  - Desolforazione;
  - Accumulo di acque oleose e meteoriche;
  - Flottazione;
  - Filtrazione su sabbia.
- Trattamento biologico, tramite biofiltrazione che consente l'abbattimento nelle acque reflue di processo dell'ammoniaca, del carico organico (COD e BOD), dei fenoli e dei solidi sospesi. La sua capacità massima di trattamento è di 670 m<sup>3</sup>/h;
- Trattamento di ispessimento e disidratazione dei fanghi provenienti dal rigetto del trattamento biologico (attività affidata in gestione a ditta terza specializzata).

Il TAE A raccoglie e tratta, oltre ai reflui derivanti dalla "Zona A" e i reflui in uscita dal TAE C e dal TAE B, anche le acque emunte dai nove sbarramenti idraulici della Messa in Sicurezza di Emergenza del Sito. Le acque di falda, prima di confluire nel TAE A, vengono trattate nell'impianto Water Reuse che prevede le seguenti sezioni:

- Pretrattamento con membrane di ultrafiltrazione;
- Dissalazione mediante osmosi inversa;

- Filtrazione su carboni attivi del rigetto dall'osmosi (che viene scaricato attraverso il canale A);
- Decantazione del rigetto dell'ultrafiltrazione per la separazione e ispessimento dei fanghi che saranno avviati alla sezione di disidratazione fanghi.

L'impianto TAE tratta reflui inquinati contenenti sostanze potenzialmente odorigene, pertanto è identificabile come potenziale sorgente. Le potenziali sedi di rilascio di sostanze odorose in atmosfera sono:

- Vasche di sollevamento;
- Vasche di collettamento;
- Separatori API;
- Separatori PPI;
- Trattamento fisico-chimico;
- Trattamento biologico;
- Trattamento fanghi.

### **2.3. Serbatoi di stoccaggio**

La Raffineria è dotata di un parco serbatoi comprendente 133 serbatoi fuori terra utilizzati per lo stoccaggio di prodotti idrocarburici, per una capacità complessiva di circa 2 milioni di m<sup>3</sup>.

I serbatoi dedicati allo stoccaggio dei preparati odorosi sono stati considerati come potenziali sorgenti di emissioni odorigene nell'ambiente circostante. Nella tabella seguente ne viene riportato l'elenco.

**Tabella 2-1: Elenco serbatoi identificati come potenziali sorgenti odorigene**

Preparato	ID Serbatoio
Greggio	T-3001
	T-3002
	T-3003
	T-3004
	T-3005
	T-3006
	T-3007
	T-3008
GPL	V-3171
	V-3172
	V-3173
	V-3174
	V-3175
	V-3176
	V-3177
	V-3178
Nafta	T-3102
	T-3103
	T-3104
	T-3105
	T-3107
	T-3109
	T-3111
Benzina	T-3149
	T-3150
	T-3202
	T-3203

Preparato	ID Serbatoio
	T-3204
	T-3205
	T-3210
	T-3148
	T-3507
	T-3508
	T-3509
	T-3510
	T-3310
	T-3311
	T-3313
	T-3240
Kerosene	T-3113
	T-3116
	T-3117
Acque reflue	T-3501
	T-3502
	T-3503
	T-6001
	T-6003
	T-6007
	T-9301
	T-3317
	T-3319
	T-3320
Sode esauste	C/1(T-1201)
	O/3(T-2301)
	S/3
	U/3(T-2802)

Il possibile rilascio di sostanze odorigene dai serbatoi sopra elencati in condizioni di quiete, sono dovute all'evaporazione delle frazioni più leggere di prodotto. La quantità di queste emissioni è influenzata anche dal vento che, agendo da fattore di "estrazione" di questi vapori, rompe l'equilibrio tra il vapore soprastante ed il liquido in evaporazione sottostante, amplificando il fenomeno.

Le sedi di tale fenomeno sono:

- interspazio fra le tenute del tetto galleggiante;
- guide di supporto dei piedi del tetto;
- tubi di campionamento.

## **2.4. Aree di movimentazione prodotti**

Sono di seguito riportate le principali aree di movimentazione materiali presenti all'interno della Raffineria.

### **Oleodotti**

Le attrezzature di ricezione del greggio e spedizione dei prodotti finiti si articolano nei seguenti oleodotti:

- Oleodotto Monte Alpi – Taranto (OMAT), da 20 pollici di diametro e lunghezza pari a 137 km, permette il trasferimento del greggio stabilizzato dal centro Olio di Monte Alpi ubicato in località Viggiano (PZ) alla Raffineria;
- Oleodotto sottomarino (Sea – line) di Raffineria, da 34 pollici di diametro e lunghezza di 3,6 km, trasferisce il greggio dal Campo Boe al Parco serbatoi di Raffineria. Parte del greggio arriva in Raffineria attraverso il Campo Boe posizionato nel Mar Grande, che viene utilizzato per l'attracco di petroliere ad elevato tonnellaggio VLCC (Very Large Crude Carrier, fino a 250.000 tonnellate). Il Campo Boe consiste di 5 boe di ormeggio, dotate di corpo morto, ancorate sul fondo del mare, e di un sistema di aggancio cavi della nave alle boe con sgancio rapido in caso di situazioni anomale. L'ormeggio al Campo Boe è consentito solo durante le ore diurne, mentre il disormeggio è consentito nell'arco delle 24 ore;
- Oleodotto Olio Combustibile verso ILVA, da 14 pollici di diametro, collega Eni R&M e lo stabilimento ILVA per il trasferimento dell'Olio combustibile denso;
- Oleodotti di collegamento allo Stabilimento GPL Eni Div. R&M, da 6 pollici di diametro, dedicati al trasferimento di butano e propano alle sfere presenti nello Stabilimento GPL.

### **Pontili**

Il trasferimento dei prodotti finiti avviene anche mediante un pontile dotato di due ormeggi per navi fino a 18.000 tonnellate di portata lorda (attracchi 1 – 2) e di due ormeggi dotati di un sistema elettronico ausiliario per navi fino a 60.000 tonnellate (attracchi 3 – 4):

- Pontile, che si estende per una lunghezza di 1 km; l'impianto di carico/scarico è dotato di attrezzature che consentono di caricare e/o scaricare 4 navi contemporaneamente. Il Pontile è collegato con i serbatoi di Raffineria tramite 13 tubazioni.

### **Baie di carico autobotti**

Il trasferimento di prodotti finiti e materie prime in Raffineria è inoltre assicurato mediante apposite pensiline dedicate al carico/scarico di autobotti (ATB), come indicato nel seguito:

- pensiline di carico di benzina e gasolio in Area Rete;
- pensiline di carico di bitume, gasolio, olio combustibile e kerosene in Area Extrarete;
- pensiline di carico Zolfo in Area SOI 3;
- pensiline carico GPL in area Impianto GPL;
- pensiline di scarico autobotti di greggio in Area SOI 4.

I pontili e le baie di carico autobotti devono considerarsi come possibili sorgenti di odore, infatti, sostanze odorigene vengono rilasciate nell'ambiente dai bracci di carico durante le operazioni di carico e scarico dei preparati odorosi.

## **2.5. Sintesi dell'identificazione delle sorgenti**

La seguente tabella associa ad ogni categoria di sorgente identificata il tipo di preparato odoroso processato, mobilitato o stoccato.

**Tabella 2-2: Potenziali sorgenti odorigene**

Potenziale sorgente	Preparato
Impianti di processo (pompe e compressori, prese campione, spurghi, valvole e giunti flangiati).	Petrolio grezzo, GPL, Fuel Gas, Nafta, Benzine, Kerosene, Sode esauste, Acque di lavaggio.
Impianto di trattamento acque reflue (vasche di	Petrolio grezzo, Nafta, Benzine, Kerosene,

Potenziale sorgente	Preparato
sollevamento, vasche di collettamento, separatori API, separatori PPI, trattamento fisico-chimico, trattamento biologico, trattamento fanghi).	Sode esauste, Acque di lavaggio.
Serbatoi di stoccaggio (interspazio fra le tenute del tetto galleggiante, guide di supporto del tetto, tubi di campionamento).	Petrolio grezzo, GPL, Fuel Gas, Nafta, Benzine, Kerosene, Sode esauste.
Aree di movimentazione prodotti (bracci di carico).	Petrolio grezzo, GPL, Benzine, Kerosene.

La mappatura delle potenziali sorgenti identificate all'interno della Raffineria di Taranto è indicata nella planimetria riportata in Allegato 1.



### **3. STUDIO DELLE CONDIZIONI METEOCLIMATICHE CRITICHE PER LA DIFFUSIONE DI ODORI**

I fenomeni di diffusione di sostanze chimiche in atmosfera, tra le quali sono comprese anche le sostanze odorigene trattate in questo studio, dipendono oltre che dalle condizioni emissive, anche dal contesto ambientale in cui tale fenomeno ha luogo.

In particolare, i fattori che assumono una grande importanza sono le condizioni meteorologiche e le caratteristiche orografiche del territorio (presenza di ostacoli o barriere quali catene montuose o collinari, presenza del mare, uso del suolo, che determina i coefficienti di attrito con il suolo, con conseguenti variazioni nella dinamica delle masse d'aria).

Nell'ambito di questo studio sono state condotte delle elaborazioni per la definizione delle condizioni meteorologiche considerate critiche, ossia le condizioni che ostacolano la diffusione di sostanze chimiche odorigene, favorendone l'accumulo al suolo con i conseguenti disturbi arrecati ai recettori sensibili presenti sul territorio.

A tale proposito, sono stati analizzati i dati rilevati dalla centralina meteorologica di proprietà della Raffineria, ubicata all'interno del perimetro d'impianto. I dati disponibili si riferiscono all'anno 2009, le misure sono effettuate ogni minuto e rilevano i seguenti parametri: temperatura, pressione, umidità relativa, direzione e velocità del vento, pioggia.

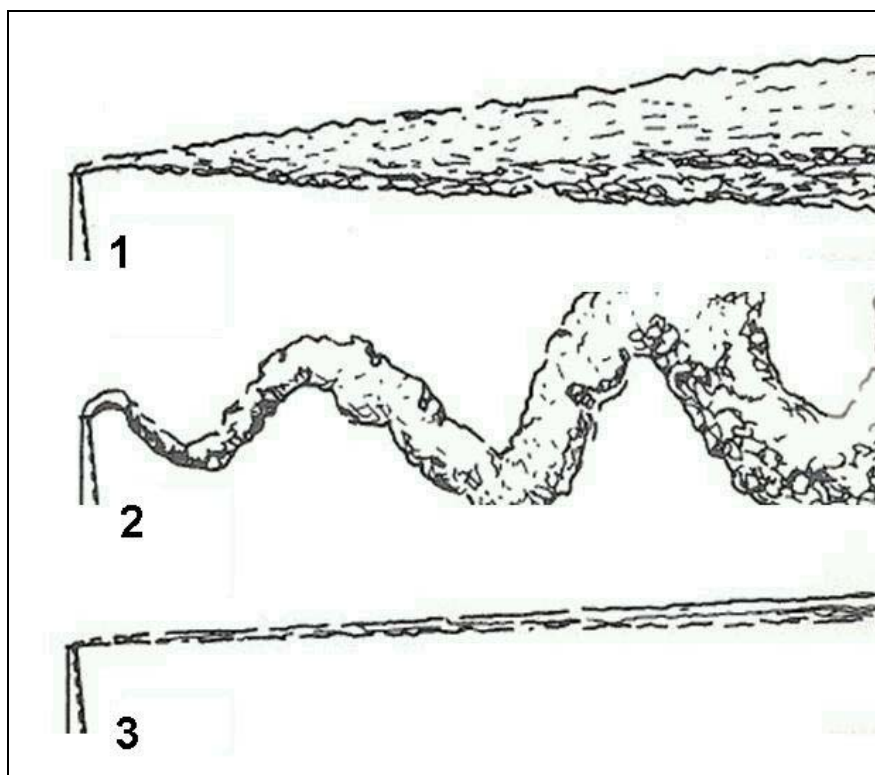
Dal punto di vista della fisica dell'atmosfera, il parametro indice della "criticità" di cui sopra è la stabilità atmosferica, ossia un modo di esprimere la turbolenza delle masse d'aria: infatti, il comportamento di un effluente e le eventuali ricadute al suolo di sostanze inquinanti variano fortemente a seconda che l'atmosfera sia in equilibrio instabile, neutro o stabile.

Con queste terminologie si intende:

- **atmosfera neutra:** il flusso verticale di calore all'interno dell'atmosfera è nullo e la turbolenza nello strato limite è quasi nulla. Eventuali pennacchi dovuti ad emissione, assumono una tipica forma a cono, allontanandosi dalla sorgente (Figura 3-1, caso 1).
- **atmosfera instabile:** in presenza di forte insolazione e venti leggeri il gradiente termico verticale risulta elevato, e pertanto anche la turbolenza. I pennacchi assumono una forma sinusoidale a causa della presenza di vortici che si generano all'interno delle masse d'aria e subiscono una rapida dispersione lungo la verticale (Figura 3-1, caso 2). In queste condizioni, la dispersione è sfavorevole, in quanto il pennacchio si "dissolve" a distanze abbastanza prossime alla sorgente, rilasciando il suo eventuale carico inquinante in prossimità di essa.
- **atmosfera stabile:** quando il suolo si raffredda grazie a processi radiativi, come accade in genere di notte, si osservano fenomeni di inversione termica, ossia un

aumento di temperatura all'aumentare della quota. Ciò contrasta la velocità di risalita e la dispersione verticale dei pennacchi, che risultano compatti e, considerata la scarsa turbolenza che si sviluppa in queste condizioni, caratterizzati da scarso scambio di energia e quantità di moto fra gli strati. In queste condizioni, sono favoriti i processi dispersivi: le concentrazioni di inquinanti risultano elevate e ricadono a distanze generalmente elevate rispetto alla sorgente (Figura 3-1, caso 3).

**Figura 3-1: Forme dei pennacchi in funzione della stabilità atmosferica**



Per la classificazione della stabilità atmosferica vengono comunemente utilizzate le classi di stabilità di Pasquill, che definiscono le condizioni di stabilità o instabilità in funzione della velocità del vento e della radiazione solare (o alternativamente della copertura nuvolosa).

**Tabella 3-1: Classi di stabilità atmosferica (Pasquill)**

Velocità vento (m/s)	Insolaz. forte	Insolaz. moderata	Insolaz. debole	Copertura del cielo > 4/3	Copertura del cielo > 4/8	Cielo sereno
calma	-	-	-	-	-	G
<2	A	A-B	B	-	-	-
2-3	A-B	B	C	E	F	-
3-5	B	B-C	C	D	E	-
5-6	C	C-D	D	D	D	-
6	C	D	D	D	D	-

Le classi A, B e C rappresentano situazioni instabili, nelle quali sono importanti i fenomeni di turbolenza, sfavorevoli quindi alla dispersione di inquinanti (Figura 3-1, caso 2), la classe D rappresenta situazioni neutre (Figura 3-1, caso 1) mentre le classi E, F e G si riferiscono a condizioni stabili (Figura 3-1, caso 3), in cui la turbolenza è minima e i processi diffusivi risultano favoriti.

Tuttavia, poiché la centralina meteorologica della Raffineria non rileva né la radiazione né la copertura nuvolosa, non è possibile, con i dati a disposizione, effettuare il calcolo delle classi di stabilità atmosferica.

Sono state pertanto considerate e studiate le seguenti condizioni critiche:

- **Calma di vento:** indicatore di una scarsa dispersione atmosferica. Quando il vento è debole, infatti, le masse di fumi emesse ricevono una bassa spinta di galleggiamento e tendono a rimanere confinate nella bassa troposfera allontanandosi poco dalla fonte emissiva. Ciò favorisce l'accumulo di sostanze odorigene in un raggio molto prossimo alla sorgente.
- **Direzione dei venti:** considerando la presenza di recettori sensibili sul territorio, la direzione dei venti assume un ruolo fondamentale nel calcolo del possibile disturbo arrecato dalle emissioni odorigene.

Le elaborazioni sono state condotte su un data set di circa 8.760 valori per ciascuna variabile meteorologica. La percentuale di dati invalidi più alta si verifica per il parametro "velocità di vento" ed è pari al 6,20%.

Per tutte le elaborazioni effettuate, sono stati utilizzati i valori medi orari dei singoli parametri, in quanto considerati più significativi dei valori massimi e minimi considerando che i valori sono restituiti con cadenza oraria, e si riferiscono pertanto a periodi di rilievo brevi.

### 3.1. Studio dei casi di calma di vento

Il vento è un fenomeno naturale che consiste nel movimento quasi orizzontale di masse d'aria dovuto a differenze di pressione tra due punti dell'atmosfera. La velocità del vento, più correttamente definita intensità, dipende dal gradiente barico, cioè dalla distanza delle isobare.

Una classificazione empirica delle intensità del vento è fornita dalla scala di Beaufort che si basa sullo stato del mare aperto o sulle condizioni delle onde. Nella seguente Tabella si riportano le classi di intensità, secondo la scala di Beaufort, con la loro nomenclatura.

**Tabella 3-2: Classificazione dei venti sulla base delle velocità (Beaufort)**

Grado	Termine descrittivo	Classe	Intensità (m/s)
0	Calma	Calma	< 0,3
1	Bava di vento		0,3 - 1,5
2	Brezza leggera	Debole	1,6 - 3,3
3	Brezza tesa		3,4 - 5,4
4	Vento moderato	Moderato	5,5 - 7,9
5	Vento teso		8 - 10,7
6	Vento fresco	Forte	10,8 - 13,8
7	Vento forte		13,9 - 17,1
8	Burrasca	Molto forte	17,2 - 20,7
9	Burrasca forte		20,8 - 24,4
10	Tempesta	Tempesta	24,5 - 28,4
11	Tempesta violenta		28,5 - 32,6
12	Uragano		> 32,6

I venti registrati a Taranto dalla centralina sono stati suddivisi nelle classi definite sulla base della scala di Beaufort e si riportano nella seguente Tabella.

**Tabella 3-3: intensità dei venti a Taranto**

Classe	Intensità (m/s)	Numero episodi	% episodi
Calma	<0,3	163	2,0
	0,3 - 1,5	1.052	12,4
Debole	1,6 - 3,3	4.515	54,7

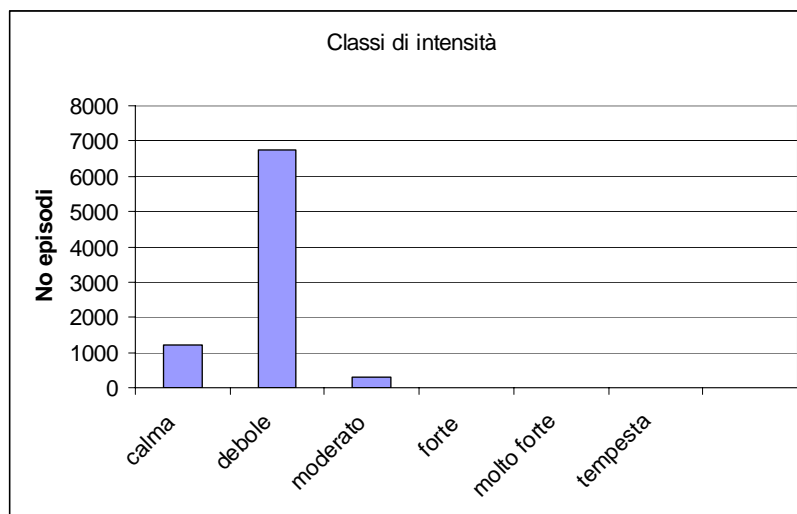
Classe	Intensità (m/s)	Numero episodi	% episodi
	3,4 - 5,4	2.225	27,0
Moderato	5,5 - 7,9	279	3,4
	8 - 10,7	17	0,2
Forte	10,8 - 13,8	0	0,0
	13,9 - 17,1	0	0,0
Molto forte	17,2 - 20,7	0	0,0
	20,8 - 24,4	0	0,0
Tempesta	24,5 - 28,4	0	0,0
	28,5 - 32,6	0	0,0
	>32,6	0	0,0

Dall'analisi dei dati registrati si ricava che non si sono verificati venti con intensità superiore a 10,7 m/s e che il valore minimo è risultato pari a 0,1 m/s. La maggior parte dei venti presenta intensità compresa fra 1,6 e 3,3 m/s, rientrando quindi nella classe "intensità debole".

Per quanto riguarda le calme di vento, ossia tutti i venti con intensità inferiore a 1,5 m/s si è calcolato che corrispondano al 14,8% del tempo. Ciò, se si considera un periodo di un anno, corrisponde a non più di 54 giorni.

Pertanto, seppure i venti prevalenti abbiano intensità debole, la frequenza percentuale delle calme di vento, ossia delle condizioni sfavorevoli alla dispersione di odori, risulta moderata.

**Figura 3-2: Suddivisione dei venti per classi di intensità**

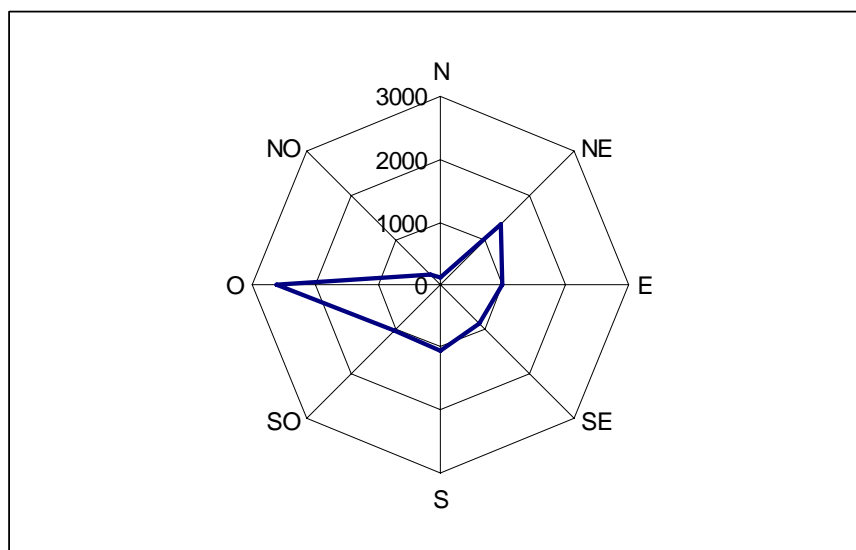


### 3.2. Studio delle direzioni dei venti

Il secondo tipo di elaborazione che è stata condotta è il calcolo del tempo durante il quale i recettori sensibili presenti sul territorio nei dintorni dell'impianto risultano sottovento rispetto alle emissioni, e quindi possono costituire il bersaglio delle eventuali ricadute al suolo, nel caso specifico, di odori.

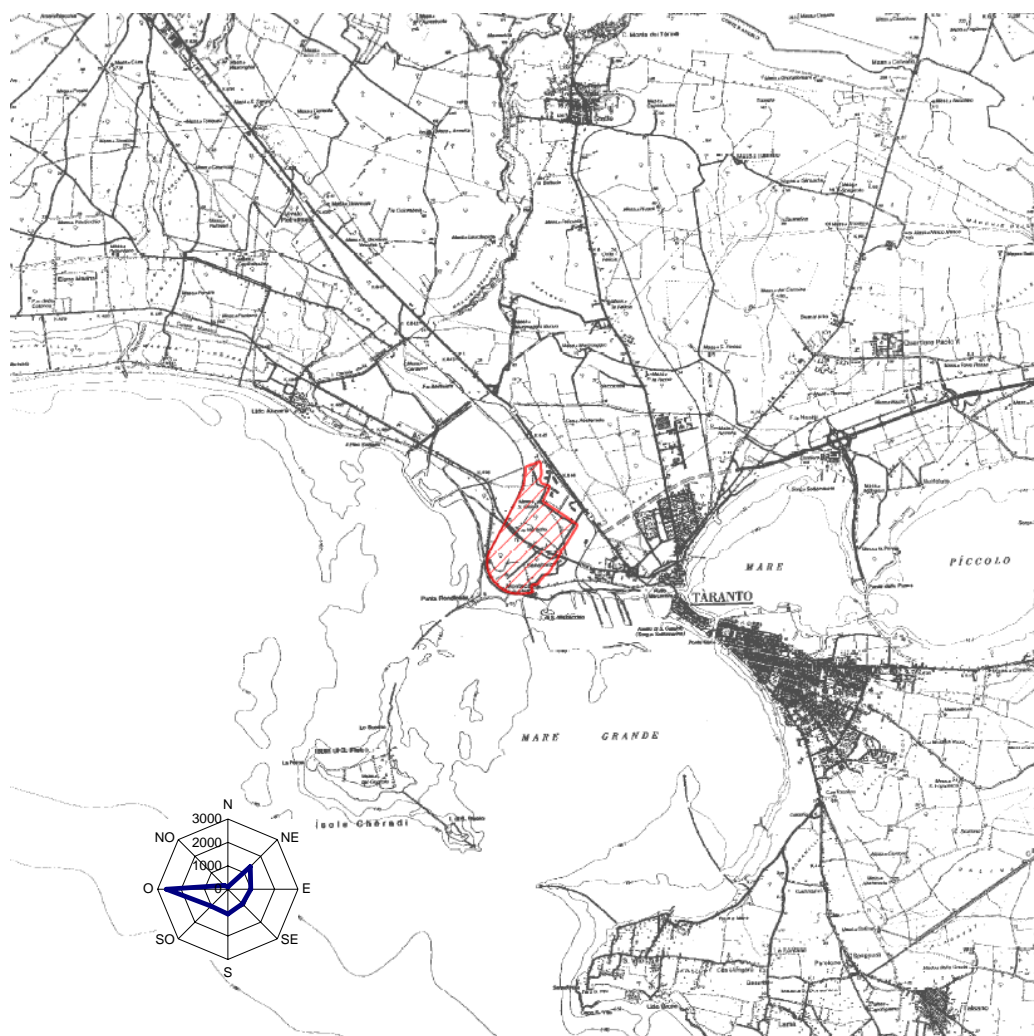
Per effettuare tale stima è stata calcolata la direzione dei venti restituita con il grafico della rosa dei venti. In tale grafico si riporta sempre la direzione di provenienza del vento, ossia la direzione da cui il vento spira. Nel caso in esame, la direzione prevalente, come si vede dalla seguente Figura, è Ovest.

**Figura 3-3: Rosa dei venti**



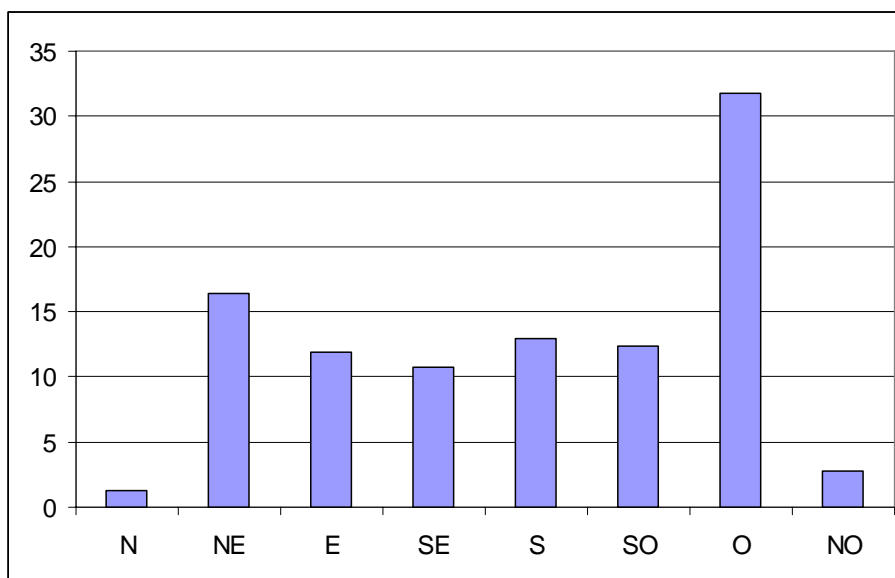
I venti prevalenti spirano pertanto dall'entroterra alle spalle dell'impianto verso il mare, come si vede più chiaramente dalla rosa dei venti sovrapposta all'orografia (Figura 3-4).

**Figura 3-4: Rosa dei venti sovrapposta all'orografia**





**Figura 3-5: Suddivisione percentuale delle direzioni di provenienza dei venti**

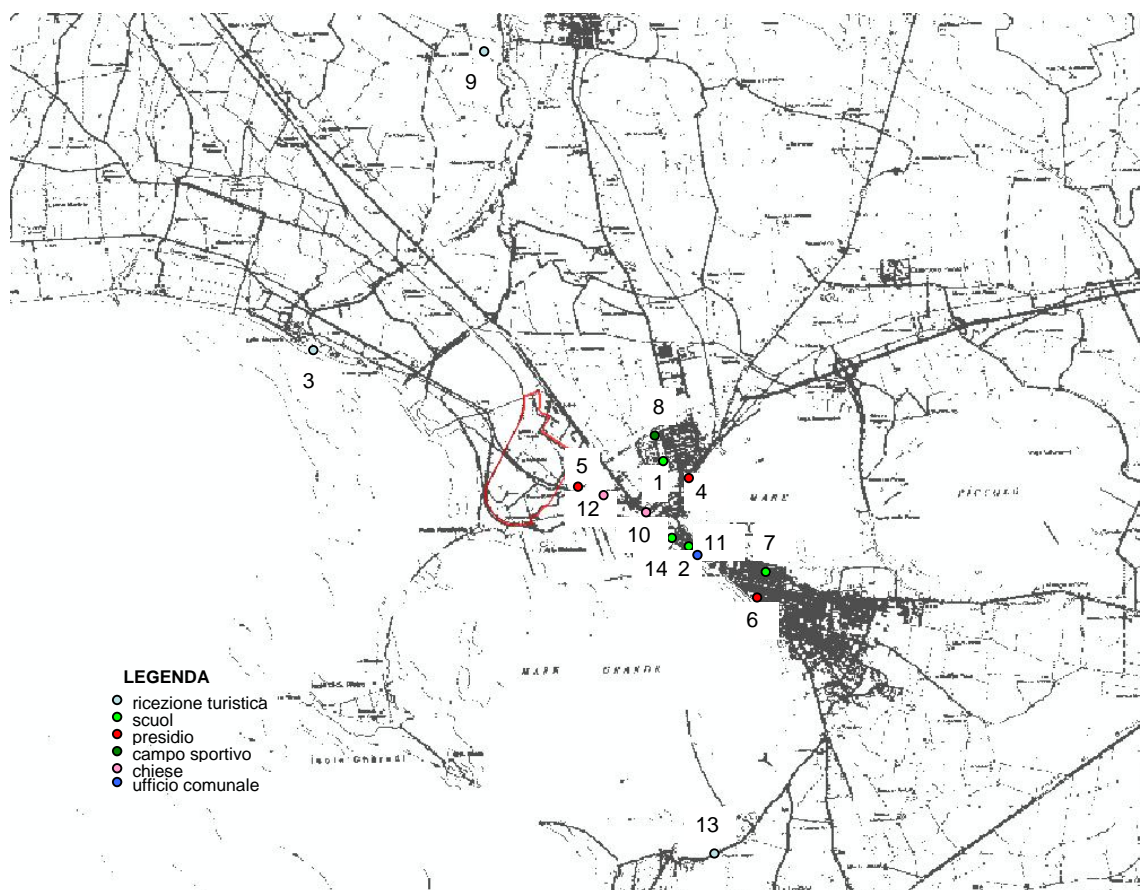


### 3.3. Individuazione dei recettori

Sono stati localizzati i recettori sensibili esposti alle emissioni odorigene riconducibili agli impianti della Raffineria, sulla base della posizione geografica:

- N. 4 scuole;
- N. 3 presidi sanitari;
- N. 1 centro sportivo;
- N. 2 chiese parrocchiali;
- N. 1 Ufficio comunale;
- N. 3 luoghi di ricezione turistica.

Tutti i punti sono stati rappresentati in mappa in figura 3-6



**Figura 3-6: Ubicazione sul territorio dei recettori sensibili**

Nella Tabella seguente sono riportate le frequenze percentuali delle condizioni in cui i recettori sensibili risultano sottovento e il numero di giorni in un anno cui tale percentuale corrisponde.

**Tabella 3-4: Sintesi delle condizioni sottovento per i recettori**

Punto	Distanza dallo stabilimento (km)	Direzione di provenienza del vento <sup>(a)</sup>	Frequenza % di condizioni sottovento	Giorni sottovento nell'anno 2009
1	2,8	O	31,8	116
2	3,2	NO	2,8	10
3	5,0	E	11,9	43
4	3,3	O	31,8	116
5	0,2	O	31,8	116
6	5,2	NO	2,8	10
7	4,4	NO	2,8	10
8	2,8	O	31,8	116
9	6,1	SE	10,7	39
10	2,7	O	31,8	116
11	3,8	NO	2,8	10
12	1,7	O	31,8	116
13	8,0	NO	2,8	10
14	3,0	NO	2,8	10

(a) = si intende la direzione per la quale il punto risulta sottovento rispetto all'impianto

Considerando la direzione prevalente del vento (Ovest – vedi paragrafo 3.2) e la vicinanza alla Raffineria, tra i recettori sensibili individuati si ritengono maggiormente esposti i seguenti sei punti:

- Punto N. 1: Scuola elementare, via Verdi 1;
- Punto N. 4: Casa di cura S. Camillo, via Machiavelli;
- Punto N. 5: AUSL TA 1, via Rondinella;
- Punto N. 8: Centro sportivo presso Parrocchia di S. Francesco, via Lisippo;
- Punto N. 10: Parrocchia Stella Maris, piazza della Libertà;
- Punto N. 12: Parrocchia SS Croce, via Metaponto.

Le seguenti figure riportano la fotografia di alcuni dei luoghi individuati tra i maggiormente esposti.



**Figura 3-7: punto N. 1 – Scuola elementare, via Verdi**



**Figura 3-8: punto N. 4 - Casa di cura S. Camillo, via Machiavelli**



**Figura 3-9: punto N. 5 - AUSL TA 1, via Rondinella**



**Figura 3-10: punto N. 12 - Parrocchia SS Croce, via Metaponto**



## **4. PROGRAMMA DI MONITORAGGIO DEGLI ODORI**

### **4.1. Marcia ordinaria degli impianti**

Il programma di monitoraggio degli odori è finalizzato alla stima, il controllo e l'analisi dell'impatto olfattivo indotto dai processi produttivi della Raffineria.

E' prevista una prima campagna di monitoraggio della concentrazione di odore attraverso analisi olfattometrica in conformità con la Norma Europea EN 13725 e l'italiana UNI EN 13725, da realizzarsi durante la marcia ordinaria degli impianti, entro il primo trimestre 2011.

Sono previste poi due campagne di monitoraggio annuali da realizzarsi una nel periodo primavera/estate (Maggio-Giugno '11) e l'altra nel periodo autunno/inverno (Novembre-Dicembre'11).

Si camponderà durante **2 giornate diverse per ogni campagna**. Per valutare i due scenari possibili (worst-case e best-case), mediante lo studio dei dati meteo monitorati in continuo dalla stazione meteo di Raffineria, si sceglieranno due condizioni meteo: una in cui il vento avrà direzione critica rispetto ai recettori sensibili presenti nel territorio limitrofo l'altra nella direzione opposta.

Saranno effettuati campionamenti in almeno **10 punti all'interno della Raffineria** nelle zone ritenute più critiche:

- **impianti di processo:**
- **impianto di trattamento acque reflue:** vasche di sollevamento, vasche di collettamento, separatori API, separatori PPI;
- **serbatoi di stoccaggio:** si individueranno i serbatoi in "movimentazione" nella giornata in cui si prevede di effettuare il campionamento;
- **aree di movimentazione prodotti:** si individueranno i bracci di carico in "movimentazione" nella giornata in cui si prevede di effettuare il campionamento;

Saranno inoltre effettuati campionamenti in **6 punti rappresentativi**, da effettuare in prossimità dei recettori maggiormente esposti (geograficamente e anemometricamente sensibili con riferimento ai venti prevalenti), vale a dire:

- Punto N. 1: Scuola elementare, via Verdi 1;
- Punto N. 4: Casa di cura S. Camillo, via Machiavelli;
- Punto N. 5: AUSL TA 1, via Rondinella;

- Punto N. 8: Centro sportivo presso Parrocchia di S. Francesco, via Lisippo;
- Punto N. 10: Parrocchia Stella Maris, piazza della Libertà;
- Punto N. 12: Parrocchia SS Croce, via Metaponto.

#### 4.1.1. Scheda di campionamento

Nelle giornate dedicate al campionamento sarà cura degli operatori annotare con precisione il punto di campionamento, l'ora di campionamento, le condizioni atmosferiche del momento, e produrre documentazione fotografica.

Si riporta un esempio di scheda di campionamento nella seguente tabella.

**Tabella 4-1: Esempio di scheda di campionamento**

ID Campione	Data	Ora	Quota (m da p.c.)	Condizioni atmosferiche	Temperatura (°C)	Direzione vento	Velocità vento (m/s)	Tempo di campionamento (min)
1	10/03/2011	9:00	3	Sereno	12	NE	1,5	15
2	10/03/2011	9:30	2,5	Sereno	12	NE	< 1	15
3	10/03/2011	10:00	1,8	Sereno	12	NE	1,3	15

#### 4.2. Eventi straordinari

Nel caso occorressero episodi straordinari, ad esempio situazioni di emergenza, si procederà con valutazioni dell'impatto olfattivo mediante l'esecuzione di campagne di campionamento "straordinarie" delle sorgenti emissive e/o dei recettori.

La metodologia che si applicherà sarà la stessa descritta in precedenza.



## **5. INTERVENTI DI MITIGAZIONE DEGLI IMPATTI OLFATTIVI**

La Raffineria di Taranto nel corso degli anni ha promosso numerosi interventi di adeguamento ed innovazione tecnologica, apportando miglioramenti agli impianti di produzione ed alle modalità di gestione/conduzione degli stessi, al fine di ottimizzare le proprie prestazioni nell'ottica del rispetto dell'ambiente e in ottemperanza alle le prescrizioni legislative e alle migliori pratiche di gestione.

Nei paragrafi successivi verrà in particolare fornita una breve descrizione delle specifiche misure adottate o di futura realizzazione da parte della Raffineria volte al contenimento di sostanze maleodoranti emesse nell'ambiente circostante dalle potenziali sorgenti identificate nel presente studio.

La Raffineria prevede, inoltre, di poter condurre una disamina più approfondita degli interventi di mitigazione degli impatti olfattivi sulla base dei risultati del primo anno di monitoraggio odori, vale a dire entro il 31/12/2011.

Infatti, il primo anno di monitoraggio, grazie alle attività analitiche, permetterà di individuare:

- le sorgenti emissive che maggiormente contribuiscono all'impatto olfattivo sui recettori sensibili identificati;
- le normali fasi operative che determinano impatti olfattivi e la loro frequenza di accadimento;
- le condizioni meteo che determinano le condizioni di peggiore impatto sui recettori sensibili;
- ulteriori e nuovi interventi finalizzati al contenimento delle emissioni odorigene sia in condizioni di normale marcia degli impianti sia in condizioni straordinarie o di malfunzionamenti.

### **5.1. Sistema di Gestione Ambientale**

La Raffineria è dotata di un Sistema di Gestione Ambientale che nel 2001 ha ottenuto la Certificazione secondo lo standard ISO 14001 e l'accreditamento EMAS nel 2005.

Obiettivo del Sistema di Gestione Ambientale è assicurare che gli aspetti/effetti ambientali di tutte le attività, i prodotti ed i servizi della Raffineria, siano conformi totalmente con le proprie Politiche/Programmi ed Obiettivi ambientali, mediante il controllo e la sorveglianza di tutte le operazioni che hanno o possono avere un impatto sull'ambiente.

Il Sistema è documentato e copre vari aspetti. Le procedure ambientali che in particolare assicurano la corretta conduzione di impianti e/o operazioni al fine di contenere i possibili rilasci di sostanze odorigene in atmosfera sono le seguenti:

- SGA01 - Valutazione ed identificazione degli aspetti/impatti ambientali;
- SGA07 - Controllo operativo;
- DSGA05 - Gestione emissioni atmosferiche;
- SGA09 - Gestione Approvvigionamenti e scarichi idrici;
- SGA16 - Gestione movimentazione e stoccaggio idrocarburi;
- SGA15 - Organizzazione dei controlli e delle manutenzioni sulle apparecchiature, macchine, impianti e strumentazione.

## **5.2. Impianti di processo**

Come descritto nel paragrafo 2.1 a cui si rimanda per ulteriori dettagli, durante le normali condizioni di marcia, il rilascio di sostanze odorigene nell'ambiente circostante agli impianti di processo potrebbe potenzialmente originarsi da:

- pompe e compressori;
- prese campione;
- spurghi di processo;
- valvole e giunti flangiati.

Nei paragrafi successivi verrà fornita una breve descrizione delle misure adottate o previste dalla Raffineria per il contenimento di tali possibili emissioni.

### **5.2.1. Pompe e compressori**

La Raffineria, in accordo alle Migliori Tecniche Disponibili (MTD) per la riduzione delle emissioni fuggitive di Volatile Organic Compounds (VOC), ha dotato di doppie tenute tutte le pompe ed i compressori critici che mobilitano fluidi particolarmente volatili.

Inoltre la Raffineria, in accordo alle prescrizioni AIA e secondo quanto previsto dalle MTD per la riduzione delle emissioni fuggitive di VOC, sta sviluppando un programma di Leak Detection and Repair (LDAR) secondo i protocolli EPA 21 su tutti i componenti accessibili (pompe, compressori, valvole, scambiatori, flange, connettori) in tutte le unità di Raffineria che possono essere oggetto di emissioni fuggitive di VOC.

Tra Marzo e Giugno 2010 la Raffineria ha ispezionato 22.551 sorgenti pari all'89,87% delle sorgenti inventariate. L'ispezione condotta ha rilevato 168 componenti in divergenza rispetto alla soglia di 10.000 ppm ed attribuito un'emissione complessiva di 6,62 kg /h per un totale di 57.948 ton annue di VOC. Entro gennaio '11 tale monitoraggio sarà completato su tutti gli impianti di processo ed entro la prima metà del 2011, saranno avviati gli interventi finalizzati alla riparazione dei componenti individuati come sorgenti di emissioni fuggitive/diffuse.

#### **5.2.2. Prese campione**

Tutti i punti di campionamento di prodotti gassosi negli impianti di processo sono dotati di sistema a circuito chiuso per evitare dispersioni di prodotto in atmosfera.

#### **5.2.3. Spurghi di processo**

Risultano implementate diverse misure di contenimento e specifiche procedure d'impianto per evitare che eventuali dreni/scarichi contenenti sostanze particolarmente volatili siano recapitate in fognatura, in particolare:

- gli impianti di nuova realizzazione (Hydrocracker, RHU) sono dotati di close drain per il collettamento sia dei drenaggi liquidi che gassosi, con successivo recupero e invio ai serbatoi di slop;

#### **5.2.4. Valvole e giunti flangiati**

Tutte le valvole di regolazione e di sicurezza vengono sottoposte a periodici controlli manutentivi volti a controllarne la funzionalità e la tenuta secondo le modalità specifiche illustrate nella Procedura SGA15 "Organizzazione dei controlli e delle manutenzioni sulle apparecchiature, macchine, impianti e strumentazione".

Inoltre la Raffineria, in accordo alle prescrizioni AIA e secondo quanto previsto dalle MTD per la riduzione delle emissioni fuggitive di VOC, sta sviluppando un programma di Leak Detection and Repair (LDAR) secondo i protocolli EPA 21 su tutti i componenti accessibili (pompe, compressori, valvole, scambiatori, flange, connettori) in tutte le unità di Raffineria che possono essere oggetto di emissioni fuggitive di VOC.

### **5.3. Impianto di trattamento acque reflue**

La produzione di emissioni odorigene negli impianti di raccolta e trattamento delle acque reflue è dovuta sia alla presenza di sostanze odorigene nei reflui in ingresso sia alla formazione di queste sostanze nella fase di trattamento.

Come descritto nel Paragrafo 2.2, la Raffineria di Taranto dispone di un impianto di trattamento delle acque reflue industriali (TAE) suddiviso in 3 sezioni, TAE A, TAE B e TAE C.

Nei paragrafi successivi verrà fornita una breve descrizione delle misure adottate o previste dalla Raffineria volte al contenimento delle emissioni odorigene in termini di:

- minimizzazione della produzione di reflui inviati a trattamento;
- riduzione della contaminazione dei reflui inviati a trattamento;
- copertura delle vasche dell'impianto TAE.

#### **5.3.1. Minimizzazione della produzione di reflui inviati a trattamento**

La Raffineria, in accordo a quanto previsto dalle "Linee Guida per l'identificazione delle Migliori Tecniche Disponibili (MTD) – Raffinerie di petrolio e di gas – Ottobre 2005" in termini di gestione ottimale dell'acqua, ha implementato una serie di misure volte al riutilizzo dell'acqua riducendo i quantitativi di reflui inquinati inviati a trattamento all'impianto TAE. Risultano infatti applicate le seguenti tecniche:

- **Desalting:** l'acqua di reintegro all'impianto di Desalting è costituita da acqua scaricata dai separatori di testa colonna delle colonne di frazionamento principale e da acqua trattata dagli impianti Sour Water Stripper (SWS).
- **SWS:** l'acqua trattata agli impianti SWS viene riutilizzata nel Desalting;
- **Acque da trattamento reflui:** una quota parte delle acque in uscita (circa 350 m<sup>3</sup>/h su una portata media di 550 m<sup>3</sup>/h) viene riutilizzata presso la Raffineria come alimentazione di acqua dissalata per successiva produzione di vapore in centrale termoelettrica di proprietà della società EniPower.

#### **5.3.2. Riduzione della contaminazione dei reflui inviati a trattamento**

La Raffineria, in accordo a quanto previsto dalle "Linee Guida per l'identificazione delle Migliori Tecniche Disponibili (MTD) – Raffinerie di petrolio e di gas – Ottobre 2005" in termini di gestione ottimale dell'acqua, ha implementato una serie di misure volte alla riduzione della contaminazione dei reflui inviati a trattamento:

- Procedure di bonifica e pulizia attrezzature/impianti volte a minimizzare le emissioni verso l'ambiente;
- Controllo delle attività di drenaggio serbatoi, tetti galleggianti e apparecchiature attraverso opportune procedure operative al fine di evitare eventuali sovraccarichi all'impianto TAE (per ulteriori dettagli si veda il paragrafo 5.4);

- Collettamento diretto a SWS delle acque di scarico inquinate allo scopo di ridurre il carico inquinante dell'impianto di trattamento e favorire il degasaggio degli idrocarburi eventualmente presenti;
- Collettamento delle sode esauste in serbatoio dedicato.

### 5.3.3. Copertura delle vasche dell'impianto TAE

La Raffineria, in accordo alle prescrizioni AIA, ha sviluppato un progetto di copertura delle vasche di sollevamento e collettamento, dei separatori API e dei separatori PPI dell'impianto TAE. Tale intervento rappresenterà anche una misura di prevenzione rispetto alla diffusione delle emissioni odorigene.

Le seguenti tabelle forniscono un elenco riassuntivo degli interventi previsti per ognuna delle sezioni di impianto, TAE A, TAE B e TAE C.

**Tabella 5-1: Interventi previsti per il sistema TAE A**

Vasca	Tipo	Interventi previsti
S-6004 A-B-C	Vasca di Separazione PPI a livello costante	Copertura flottante
S-6006	Vasca di Separazione PPI a livello costante area caricamento	Copertura flottante
S-6007	Nuova Vasca di Collettamento (Prevasca)	Copertura Flottante
S-6007	Vasca di Sollevamento a volume variabile	Copertura Flottante
S-6008	Vasca di Sollevamento a volume variabile	Copertura Flottante
S-6009	Vasca di Raccolta drenaggi del serbatoio T6001	Copertura Flottante
S-6014 A e B	Vasca di Raccolta oli e schiume da Wemco, a volume variabile	Copertura Flottante
S-6015	Vasca di Raccolta delle acque in uscita Wemco, e rilancio Filtri a Sabbia, a volume variabile	Copertura Flottante
S-6017	Vasca di Controlavaggio dei Filtri a Sabbia, a volume variabile	Copertura Flottante
S-6091 A/B	Vasca di Separazione PPI acqua da desalter	Copertura flottante

**Tabella 5-2: Interventi previsti per il sistema TAE B**

Vasca	Tipo	Interventi previsti
S-6001	Vasca di separazione PPI a livello costante	Copertura flottante
S-6002	Vasca API, di arrivo acque da serbatoi greggio e acque da PPI S-6001	Copertura flottante
S-6011	Vasca API di accumulo acque piovane, rilancia alla API S-6002	Copertura flottante
S-6012	Vasca di sollevamento acqua oleosa e rilancio alla API S-6002	Copertura flottante
S-6013	Vasca di raccolta olio separato	Copertura flottante

**Tabella 5-3: Interventi previsti per il sistema TAE C**

Vasca	Tipo	Interventi previsti
S-6003	Vasca API di accumulo e rilancio a TAE B delle acque meteoriche e di drenaggio serbatoi incidenti sull'area.	Copertura flottante

#### **5.4. Serbatoi di stoccaggio**

Come descritto nei paragrafi 2.3 e 3.2 a cui si rimanda per ulteriori dettagli, il possibile rilascio di sostanze odorigene in atmosfera dai serbatoi possono verificarsi durante la situazione di quiete, nelle fasi di scarico prodotto e durante le attività di bonifica.

Al fine di ridurre l'emissione di sostanze odorigene dai serbatoi di stoccaggio la Raffineria di Taranto ha implementato le seguenti misure:

- adozione di serbatoi a tetto galleggiante per lo stoccaggio di prodotti idrocarburici finiti e semilavorati leggeri;
- utilizzo di verniciatura in tinta chiara per tutti i serbatoi di stoccaggio di prodotti idrocarburici leggeri in conformità a quanto previsto dalla normativa vigente;
- installazione di doppie tenute su tutti i serbatoi a tetto galleggiante utilizzati per lo stoccaggio di benzine finite e semilavorate;

- recupero vapori da serbatoi a tetto fisso per lo stoccaggio di bitumi e oli combustibili.

Le doppie tenute installate sui tetti galleggianti consentono, inoltre, di limitare la deposizione del film liquido di prodotto sul mantello del serbatoio durante l'abbassamento del tetto contenendo la potenziale dispersione di sostanze odorigene.

Al fine di ridurre l'emissione di sostanze odorigene dai serbatoi di stoccaggio durante le fasi di bonifica, la Raffineria ha implementato le seguenti misure:

- le attività di bonifica/pulizia serbatoi sono regolamentate da specifiche procedure operative di linea che prevedono in generale la fluidificazione dei fondami e la massimizzazione del recupero del prodotto fluidificato che viene poi rilavorato, limitando in tal modo gli eventuali dreni in fognatura;

## **5.5. Aree di movimentazione prodotti**

Come descritto nel paragrafo 2.4 al quale si rimanda per ulteriori dettagli, il possibile rilascio di sostanze odorigene nelle operazioni di movimentazione di materie prime e prodotti può potenzialmente verificarsi in corrispondenza dei bracci di carico delle pensiline carico autobotti e del pontile.

La Raffineria, in accordo a quanto previsto dalle MTD per la riduzione delle emissioni fuggitive di VOC, dispone dei seguenti sistemi di recupero vapori per l'abbattimento dei VOC durante le operazioni di caricamento dei prodotti leggeri:

- recupero vapori da pensiline di carico autobotti (ATB) per benzine e gasoli in area "rete". Il sistema è a doppio stadio (lavaggio criogenico con benzina e adsorbimento su carboni attivi con invio a serbatoio del prodotto recuperato) e garantisce il rispetto delle disposizioni legislative vigenti;
- recupero vapori da pensiline di carico bitumi e oli combustibili. Il sistema è ad adsorbimento su carboni attivi con invio al circuito di slop del prodotto recuperato e garantisce il rispetto delle disposizioni legislative vigenti;
- recupero vapori da Pontile per caricamento del greggio. Il sistema è del tipo a membrane con assorbimento e invio del prodotto recuperato al circuito di slop e garantisce il rispetto delle disposizioni legislative vigenti.

## **6. BIBLIOGRAFIA**

Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare - Linee Guida per l'identificazione delle migliori tecniche disponibili – Categoria IPCC 1.2 – Raffinerie di petrolio e di gas (2005).

UNI EN 13725 – Qualità dell'aria – Determinazione della concentrazione di odore mediante olfattometria dinamica (2004).

APAT – Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici (2003), Linee Guida "Metodi di misura delle emissioni di odore – Quadro normativo e campagne di misure" (APAT – Manuali e linee guida, 19/2003).

Seinfeld J.H., Pandis S. N. (1998), "Atmospheric Chemistry and Physics", Wiley.

C. Dejak, D. Pitea, C. Rossi, E. Tiezzi (1996), "Chimica fisica per le scienze ambientali", Etaslibri.

EPA – United States Environmental Protection Agency – "Protocol for Equipment Leak Emission Estimates", 1995.

Handbook of Chemistry and Physics – CRC Press 76 th Edition.



## **Allegati**