



SARAS SpA

Allegato 3



SARTEC
SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE



PIANO DI MONITORAGGIO DELLE EMISSIONI ODORIGENE

**ATTIVITA' CONNESSE ALLE PRESCRIZIONI AIA
DELLA SARAS SPA DI SARROCH - CA**

INDICE

1. PREMESSA	4
1. INQUADRAMENTO TECNICO E NORMATIVO	8
1.1. <i>Quadro di riferimento normativo</i>	9
1.2. <i>Individuazione delle sostanze odorigene presenti nei processi della raffineria</i>	12
1.3. <i>Odour Threshold</i>	15
2. SORGENTI EMISSIONE ODORI E RECETTORI	16
2.1. <i>Individuazione ed analisi (strutturale, funzionale, processistico) delle sorgenti emissive</i>	16
2.2. <i>Stima preliminare emissioni odorigene da processi e serbatoi</i>	24
2.3. <i>Individuazione recettori</i>	24
3. METODOLOGIE DI CAMPIONAMENTO	25
4. ANALISI CHIMICHE	31
4.1. <i>Analisi composti organici volatili (VOC)</i>	31
4.2. <i>Analisi composti organici solforati (COS)</i>	31
4.3. <i>Analisi H₂S</i>	32
5. ANALISI OLFATTOMETRICHE	33
6. QUANTIFICAZIONE EMISSIONI ODORIGENE	35
7. VALUTAZIONE COMPOSTI ODORIGENI ED INDIVIDUAZIONE MOLECOLE TRACCIANTI	36
8. MODELLISTICA	38
8.1. <i>Studio della dispersione degli odori in atmosfera</i>	38
8.2. <i>Modello di dispersione utilizzato CALPUFF</i>	41
8.3. <i>Input di CALPUFF</i>	43
8.3.1. <i>Preprocessore CALMET – dati meteorologici/territoriali</i>	43
8.3.2. <i>Dati emissivi</i>	44
8.3.3. <i>Postprocessore 3D-ANALYST</i>	45
8.4. <i>Sviluppo della modellistica per la valutazione dell'impatto olfattivo della Raffineria SARAS sul centro abitato di Sarroch</i>	46
9. DATA BASE DEI DATI DI MONITORAGGIO	49

Titolo/ codice progetto

Data: Mese/Anno
REV.



10. PROGRAMMA DI MONITORAGGIO DEGLI ODORI	50
10.1. <i>Marcia ordinaria degli impianti</i>	50
10.2. <i>Eventi straordinari</i>	52
10.3. <i>Tempistica</i>	53
11. STRATEGIE PER LA VALUTAZIONE DEGLI INTERVENTI	54
12. BIBLIOGRAFIA	55
13. ALLEGATI	55

1. PREMESSA

Nel sito di Sarroch, ad un primo iniziale interesse per le sole sostanze tossiche o ecotossiche si è oggi arrivati a quei composti o elementi che pur non essendo catalogati fra le precedenti, sia perché intrinsecamente non lo sono oppure perché le concentrazioni sono talmente basse da non costituire pericolo alcuno, hanno la peculiarità, allo stato fisico in cui si trovano, di essere odorigeni.

Sebbene queste cosiddette molestie olfattive non siano pregiudizievoli per la salute, vengono a configurarsi come un fattore di stress fisiologico per la popolazione circostante, dando origine sempre più spesso a malcontenti e lamentele.

Ma l'aria ambiente di Sarroch contiene una grande varietà di componenti odorigeni provenienti dalle più svariate attività umane dei suoi stessi abitanti e da quelle industriali, rese queste ultime significativamente più importanti dal processo di urbanizzazione della popolazione che ha determinato l'avvicinamento della sua periferia alla zona industriale tanto da non avere oggi con essa nessuna soluzione di continuità.

Tale avvicinamento rende difficile poter associare, in modo univoco, sorgente emissiva ed impatto odorigeno sulla cittadinanza di Sarroch che viene ad essere il più importante ricettore.

Viene di seguito proposto, in riferimento alle prescrizioni riportate nell'Autorizzazione Integrata Ambientale (Parere Istruttorio del 12/01/2009), un programma di Monitoraggio degli odori per la stima, il controllo e l'analisi dell'impatto olfattivo indotto dai processi produttivi della Raffineria che superi non solo le difficoltà di cui sopra ma anche la complessità specifica di individuare gli "odori", in modo da poter porre in essere una conseguente strategia di riduzione efficace.

Infatti, il monitoraggio degli odori è un'attività complessa, essendo l'odore il risultato di una serie di meccanismi di percezione che dipendono dal "carattere" delle sostanze in gioco, dall'intensità, dalla durata e dalla risposta del singolo individuo. Una sostanza odorigena, che proviene da una sorgente emissiva esterna, può essere avvertita dalla popolazione in modo discontinuo con oscillazioni giornaliere e stagionali in cui sono

estremamente importanti le condizioni ambientali (temperatura, pressione, umidità relativa dell'aria, velocità e direzione dei venti, ecc.).

Gli "odoranti di raffineria" sono complessi, ovvero miscele di sostanze diverse, dalla cui combinazione nasce la sensazione complessiva di odore. Gli odoranti emessi da una raffineria di petrolio possono contenere una notevole quantità di componenti odorigeni diversi potenzialmente emessi da diverse unità di impianto e da serbatoi.

La sovrapposizione delle sensazioni generate dalle singole sostanze è molto complessa perché nella combinazione di più odori, intervengono meccanismi di interazione, con effetti sinergici, di confondimento, di mascheramento, ecc.

Per potere avere una più efficace individuazione della eventuale unità e/o apparecchiatura quale sorgente emissiva, potenziale ed effettiva, di sostanze odorigene è necessario ricorrere ad una caratterizzazione analitica dell'odore.

Ma la caratterizzazione analitica degli odori ha due difficoltà di base da superare: la sensibilità necessaria e la complessità interpretativa del risultato. L'analisi strumentale degli odori, infatti, oltre alla difficoltà di rendere oggettive con misure strumentali le risposte fisiologiche, ha anche il problema della sensibilità poiché l'olfatto umano è di gran lunga più sensibile delle tecniche analitiche convenzionali.

Per quel che riguarda il problema della sensibilità analitica questo è stato superato realizzando strumentazione e metodologie di campionamento dedicate. Per le problematiche legate alla descrizione della sensazione odorosa, alla percezione dell'odore e quindi alla sua caratterizzazione qualitativa, le difficoltà esistenti per le singole sostanze odorigene, che possono venir esaltate quando queste sono presenti in miscela, si è lavorato per minimizzarle.

Infine va rilevato che, al momento, le uniche metodologie validate in sede normativa ed accettate in sede di Ministero dell'Ambiente e degli Enti di Controllo (ISPRA e ARPAS) fanno riferimento all'applicazione dell'olfattometria dinamica (norma Uni En 13725) e quindi alla percezione di un gruppo di panelist selezionati. Va comunque evidenziato come l'indagine olfattometrica non riesca ad attribuire una fonte certa all'odore riscontrato e pertanto l'analisi chimica è uno strumento indispensabile per una corretta gestione del problema.

Sulla base di queste considerazioni il Piano di Monitoraggio degli odori proposto dalla Saras per il sito di Sarroch prevede una metodologia basata su un **approccio integrato** che, mediante lo studio delle sorgenti emissive, l'individuazione dei composti responsabili dell'odore (traccianti) con tecniche strumentali e l'approccio sensoriale, unitamente alla modellistica per lo studio della dispersione in atmosfera dei composti odorigeni, permetta una valutazione accurata dell'impatto olfattivo indotto dalla sorgente emissiva sui recettori sensibili.

In sintesi il Piano di Monitoraggio prevede le seguenti macroattività:

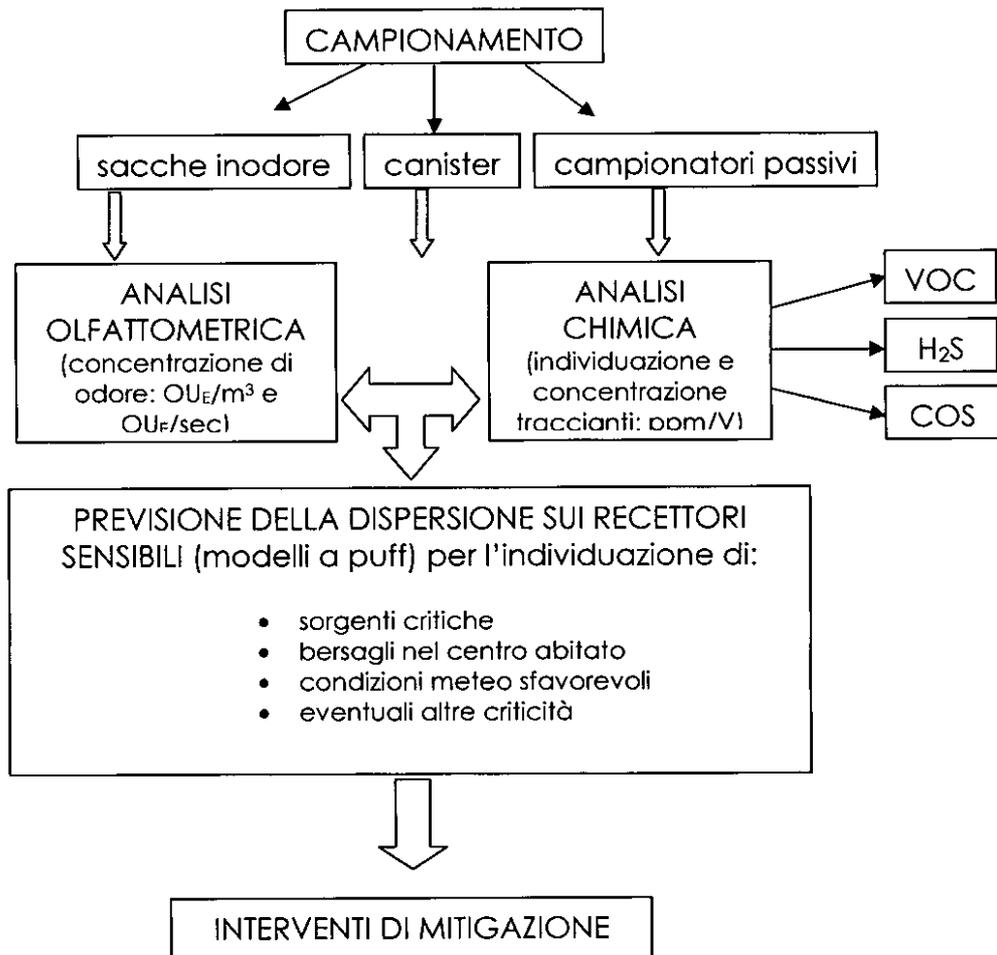
- individuazione delle sorgenti di emissioni odorigene;
- valutazione preliminare delle sorgenti emissive in termini di tipologia di sostanze odorigene potenzialmente emesse e stima delle portate di emissione;
- il campionamento e l'analisi chimica per la speciazione e la quantificazione dei composti che compongono la miscela odorigena della sorgente e dei recettori;
- l'analisi olfattometrica degli stessi campioni analizzati chimicamente;
- valutazione composti odorigeni e individuazione traccianti
- la previsione della dispersione dell'odore e dei possibili traccianti mediante modelli matematici;
- gli interventi per l'eventuale prevenzione o rimozione degli odori.

Sulla base di queste considerazioni il Piano di Monitoraggio degli odori proposto dalla Saras per il sito di Sarroch prevede una metodologia basata su un **approccio integrato** che, mediante lo studio delle sorgenti emissive, l'individuazione dei composti responsabili dell'odore (traccianti) con tecniche strumentali e l'approccio sensoriale, unitamente alla modellistica per lo studio della dispersione in atmosfera dei composti odorigeni, permetta una valutazione accurata dell'impatto olfattivo indotto dalla sorgente emissiva sui recettori sensibili.

In sintesi il Piano di Monitoraggio prevede le seguenti macroattività:

- individuazione delle sorgenti di emissioni odorigene;
- valutazione preliminare delle sorgenti emissive in termini di tipologia di sostanze odorigene potenzialmente emesse e stima delle portate di emissione;
- il campionamento e l'analisi chimica per la speciazione e la quantificazione dei composti che compongono la miscela odorigena della sorgente e dei recettori;
- l'analisi olfattometrica degli stessi campioni analizzati chimicamente;
- valutazione composti odorigeni e individuazione traccianti
- la previsione della dispersione dell'odore e dei possibili traccianti mediante modelli matematici;
- gli interventi per l'eventuale prevenzione o rimozione degli odori.

SCHEMA MACROATTIVITA'



1. INQUADRAMENTO TECNICO E NORMATIVO

Per la definizione della metodologia di monitoraggio degli odori è stata effettuata un'indagine bibliografica volta a definire l'inquadramento tecnico delle problematiche alle emissioni di odori ed alla loro valutazione nell'ambito dell'attività di raffinazione del petrolio.

In particolare, sono stati raccolti e organizzati in un database i valori di letteratura relativi al limite di percettibilità olfattiva (*odour thresholds*) di sostanze odorigene fra tutte quelle potenzialmente presenti in un impianto petrolifero (più di 500 composti).

Attraverso la bibliografia relativa a diverse applicazioni sperimentali sono state approfondite le tecniche di campionamento e di analisi in funzione delle sostanze e delle sorgenti di emissione. I diversi casi di studio analizzati hanno mostrato un approccio integrato al problema di quantificazione dell'odore che utilizza tecniche analitiche e sensoriali.

E' stata valutata l'applicabilità della gas cromatografia - spettrometria di massa abbinata alla tecnica SPME (Solid Phase Micro Extraction) per l'individuazione nei campioni d'aria delle singole sostanze sia dal punto di vista qualitativo che quantitativo. In questa fase sono stati messi a punto i metodi di analisi con microfibra, al fine di rilevare e quantificare concentrazioni estremamente basse per sostanze a grande rilevanza olfattiva. La verifica di metodi di analisi alternativi o paralleli ha portato ad individuare nella tecnica Thermal desorber-GC-MS la miglior tecnica per la misura di alcuni composti odorigeni.

1.1. Quadro di riferimento normativo

Nella normativa nazionale mancano norme specifiche e valori limite sulle emissioni di sostanze odorigene. Tuttavia sono presenti diversi riferimenti al problema della prevenzione e del contenimento delle molestie olfattive derivanti da attività produttive e di gestione di reflui e rifiuti, in particolare in materia di:

- Salute pubblica: R.D. 27 luglio 1934 n.1265 "Approvazione del Testo Unico delle Leggi Sanitarie", Capo III, artt. 216 e 217; D.M. 5 settembre 1994 "Elenco delle industrie insalubri di cui all'art. 216 del Testo Unico delle Leggi Sanitarie".
- Qualità dell'aria: D. Lgs. 3 aprile 2006 n.152 "Norme in materia ambientale", Parte Quinta "Norme in materia di tutela dell'aria e di riduzione delle emissioni in atmosfera", Titolo I "Prevenzione e limitazione delle emissioni in atmosfera di impianti e attività".
- Gestione dei rifiuti: D. Lgs. 3 aprile 2006 n.152 "Norme in materia ambientale", Parte Quarta "Norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica di siti inquinati", dal Titolo I al Titolo IV; D. Lgs. 13 gennaio 2003 n. 36 "Attuazione della direttiva 1999/31/CE relativa alle discariche di rifiuti"; D. Lgs. 11 maggio 2005 n. 133 "Attuazione della direttiva 200/76/CE, in materia di incenerimento dei rifiuti".
- Prevenzione e controllo integrato dell'inquinamento: D. Lgs. 18 febbraio 2005 n.59 "Attuazione integrale della direttiva 96/61/CE relativa alla prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento" e successive modifiche.

L'unico provvedimento specifico per la regolamentazione delle emissioni odorigene è stato attuato dalla Regione Lombardia che, nel 2003, ha disciplinato gli impianti di produzione di compost fissando criteri relativi alle emissioni odorigene (D.G.R. Lombardia n. 7-12764).

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, in cui viene ribadita l'esigenza di operare

concretamente sui Comuni, affinché rispettino e facciano rispettare le norme, all'interno di una seria programmazione urbanistica, prevedendo un'adeguata collocazione territoriale anche a rispetto del principio di precauzione.

Attualmente anche le norme ed i regolamenti ad adesione volontaria (ISO 14001, EMAS), nati in un'ottica di sviluppo sostenibile, considerano l'odore come impatto ambientale significativo.

In ambito internazionale il quadro normativo risulta il seguente:

Paese	Limiti e descrizione
Austria	Impianti di trattamento biologico: 500 OU/m ³ distanza minima dai centri abitati = 500 m Impianti di compostaggio: 300 OU/m ³ con un'emissione totale massima di 5000 OU/s
Belgio	Nessun Limite Prefissato
Danimarca	500 m di distanza dal più vicino centro abitato da 5 a 10 OU _E /m ³ nel più vicino centro abitato
Finlandia	250-2000 OU _E /m ³ misurate secondo lo standard CEN EN13725
Germania	Frequenza relativa (% di ore l'anno con "ORE ODORE" considerate significativamente fastidiose) del 10% per le zone residenziali e del 15% per le zone industriali. Un' "ORA ODORE" è una qualsiasi ora in cui si ha una percezione di odore continua della durata di almeno 6 minuti (Federal Standard, GIRL)
Olanda	1.5 OU _E /m ³ al 98° percentile per il compostaggio di rifiuti verdi e di rifiuti organici domestici
Islanda	Nessun Limite Prefissato
Irlanda	Basati sull'olfattometria • 3 OU _E /m ³ al 98° percentile per le nuove opere • 6 OU _E /m ³ al 98° percentile per impianti esistenti
Italia	Nessun Limite Prefissato. Sono previsti vari controlli per l'industria chimica (rilevamento di composti chimici come il metilmercaptano, olfattometria, biofiltri ecc.) <i>Regione Lombardia: 300 OU /m³ per gli impianti di compostaggio (Delibera 16 Aprile 2003 n° 7/12764)</i>
Norvegia	da 5 a 10 OU _E /m ³ nel più vicino centro abitato
Spagna	Nessun Limite Prefissato. Tutti gli standard europei possono essere applicati
Svezia	Nessun Limite Prefissato
UK	Nessun Limite Prefissato. Si può applicare quanto segue: • Nessun fastidio • Nessun odore ai confini dell'impianto • X ppb di H ₂ S • 6 OU _E /m ³ al 98° percentile per gli impianti esistenti

Tabella 1 - Quadro normativo internazionale

Titolo/ codice progetto

**Data: Mese/Anno
REV.**



A tale proposito si ritiene di particolare interesse l'approccio intrapreso dal Regno Unito (IPPC-H4 Integrated Pollution Prevention and Control – Draft Horizontal Guidance for Odour, 2002 e Odour Guidance Note, 2008) che ha affrontato il problema delle emissioni odorigene in modo coerente, completo e "orizzontale", ossia valido e omogeneo per qualsiasi emissione di odore da attività industriali.

1.2. Individuazione delle sostanze odorigene presenti nei processi della raffineria

Il fenomeno dell'evaporazione dei prodotti è responsabile dell'emissione di odori dalla raffineria, legati alle diverse sostanze trattate.

Le emissioni odorigene derivano principalmente dallo stoccaggio dei prodotti e dal ciclo di recupero zolfo.

La diffusione di odori anomali può anche dipendere da specifiche attività, quali la fermata degli impianti e gli interventi di manutenzione su serbatoi.

Le sostanze che sono all'origine della diffusione degli odori nelle aree circostanti la raffineria sono costituite da prodotti gassosi di natura inorganica o da composti organici particolarmente volatili.

Si riconoscono come cause principali di odori molesti i seguenti composti chimici:

- Prodotti solforati (metil ed etil mercaptani, solfuri e disolfuri);
- Prodotti azotati (ammine, ammoniaca);
- Prodotti ossigenati (fenoli, alcoli, aldeidi a catena corta, chetoni, acidi);
- Composti organici volatili (VOC).

Prodotti solforati

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 , idrogeno solforato o acido solfidrico (classico odore di "uova marce"), è presente nei processi di desolforazione dei prodotti e nei processi di distruzione dello stesso, oppure proviene da alcuni prodotti solforati contenuti nel petrolio grezzo che, essendo termicamente instabili, durante la distillazione sviluppano H_2S .

Gli organo-solfuri odorigeni più comuni hanno una soglia olfattiva molto bassa e sono i seguenti:

- dimetilsolfuro e dimetildisolfuro (odore di "vegetali in decomposizione");

- metantiolo ed etantiolo: il primo è un potente odorante ma fortemente instabile e in condizioni aerobiche subisce una rapida ossidazione a dimetildisolfuro;
- mercaptani (o tioli, con odore caratteristico di "cavolo in decomposizione") fra cui il più importante è il metilmercaptano; si ritrovano nelle emissioni solo in condizioni riducenti spinte altrimenti vengono anch'essi rapidamente ossidati a dimetildisolfuro.

Alcuni prodotti solforati sono contenuti nel petrolio grezzo e sono termicamente instabili e durante la distillazione sviluppano H₂S.

La concentrazione dello zolfo nei grezzi è estremamente variabile, alcuni dei principali giacimenti (Arabia, Kuwait), producono petrolio contenente circa il 2% di zolfo che corrisponde al 20% circa di composti solforati. In genere i grezzi più pesanti sono più ricchi di zolfo rispetto a quelli più leggeri. Lo zolfo si distribuisce nei grezzi in relazione alla temperatura di ebollizione: le frazioni bassobollenti ne contengono meno di quelle via via più altobollenti e queste ultime meno del residuo.

Prodotti azotati

Comprendono l'ammoniaca NH₃, che ha un odore caratteristico acuto e pungente e composti organici con almeno un gruppo -NH₂, sia ammine primarie, secondarie e terziarie (metilammina, dimetilammina, trimetilammina, con odore "pungente, di pesce).

Il contenuto di azoto nella maggior parte dei grezzi è basso, solitamente inferiore a 0,1% in peso ed aumenta nelle frazioni più altobollenti ed è massimo nel residuo.

Prodotti ossigenati

Comprendono gli alcoli, con gruppo -OH (quelli alifatici hanno odore classico di alcool, mentre quelli aromatici hanno aromi floreali), le aldeidi, con gruppo -CHO (quelle a catena breve hanno odore dolce, pungente, di frutti come mandorle e mele, mentre quelle a catena lunga hanno odore caratteristico di grasso, di fritto), i chetoni (quelli a catena breve hanno odore pungente, dolciastro, vagamente floreale ma

fortemente sgradevole, che diventa di grasso rancido per quelli a catena lunga), gli eteri (odore pungente caratteristico dell'etere) e gli esteri (odore dolciastro, con una base insistente di grasso nauseante).

I componenti acidi dell'ossigeno più importanti presenti nei grezzi sono gli acidi naftenici, derivati da carbossilici nafteni; nella frazione gasolio essi sono in genere costituiti da alchiloparaffine con una catena laterale lineare, recante il gruppo -COOH.

Composti organici volatili (VOC)

Comprendono tutti i composti organici che alla temperatura di 20°C (293,15 K) abbiano una pressione di vapore uguale o superiore a 0.01 kPa.

Sono VOC anche i composti che alla temperatura di utilizzo abbiano una volatilità corrispondente alla definizione di cui sopra (una pressione di vapore uguale o superiore a 0.01 kPa).

1.3. Odour Threshold

Una sostanza odorosa può essere avvertita solo quando raggiunge una concentrazione minima, denominata soglia olfattiva (*odour threshold*), al di sotto della quale non provoca alcuno stimolo nel sistema ricettivo.

Generalmente come soglia olfattiva si fa riferimento alla concentrazione minima di un composto odoroso che porta alla percezione dell'odore con una probabilità del 50% ovvero tale che il 50% del gruppo di valutazione avverte la presenza di un odore.

Nell'ambito dell'attività di raccolta dati sono stati reperiti e raccolti in un database i valori dei limiti di percettibilità olfattiva per numerosi composti (più di 500). In particolare si è fatto riferimento alle seguenti fonti:

- M. Devos, F. Patte, J. Renault, P. Laffort - Standardized Human Olfactory Threshold
- Nagata Y. - "Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method", Bulletin of Japan Environmental Sanitation Center (1990) n.17
- ENEA - "Tecnologie emergenti e gestione degli odori nel compostaggio", 08/2001
- L.J. van Gemert - "Database Odour Threshold", published by Boelens Aroma Chemical Information Service

2. SORGENTI EMISSIONE ODORI E RECETTORI

2.1. Individuazione ed analisi (strutturale, funzionale, processistico) delle sorgenti emissive

Per la stima degli odori prodotti dalla Raffineria è stato necessario effettuare uno studio approfondito sulle potenziali sorgenti emissive di VOC a cui sono associate anche le sostanze odorigene (allegato 1) e di sostanze inorganiche.

Esse possono essere definite: puntuali, fuggitive o diffuse, e possono produrre emissioni continue o intermittenti in dipendenza del fatto che si tratti di operazioni ordinarie di impianto o anomale.

Le sorgenti puntuali sono caratterizzate da emissioni che possono essere assunte puntiformi, generalmente convogliate verso un'apertura di dimensioni ridotte dalla quale fuoriesce l'effluente gassoso (camini, ventole).

Per sorgenti fuggitive si intende qualsiasi emissione, generalmente accidentale, casuale, che non può essere correttamente definita e quantificata perché non chiaramente individuabile (perdite da tubi e valvole, da strutture o impianti).

Le sorgenti diffuse sono caratterizzate da emissioni distribuite su una superficie estesa (non riconducibile ad un punto) in modo più o meno uniforme a seconda del tipo specifico di sorgente. A loro volta, le sorgenti diffuse si distinguono in: sorgenti areali con un flusso emissivo proprio e sorgenti areali senza un flusso emissivo proprio.

In raffinerie le potenziali sorgenti emissive sono state caratterizzate in funzione dei cicli produttivi, riferiti a specifiche aree o processi di raffineria, dell'ubicazione rispetto ai recettori sensibili e delle modalità di stoccaggio, tenuto conto delle condizioni meteo-climatiche prevalenti per le aree esterne.

Sulla base dell'analisi dei processi e dell'esperienza di rilevamenti di episodi di presenza/rilascio di sostanze odorigene, è stato predisposto un preliminare elenco dei punti di emissione .

A ciascuna area/sorgente possono essere associate uno o più sostanze/prodotti, che danno origine ad emissioni odorigene diffuse, così come è riportato nella tabella 2 e nella descrizione successiva:

Area/processo	Descrizione sorgente	Tipologia sorgente	Sostanza/prodotto	Tipo di emissione
Impianti recupero zolfo Z2/Z3/Z4	Solidificazione zolfo	Diffusa	Zolfo, ammina, fuel gas, ammoniaca	VOC, H ₂ S, zolfo, NH ₃ , ammina
Trattamento acque TAS/TAZ	Vasche di trattamento dei reflui oleosi	Diffusa	Reflui oleosi	VOC, NH ₃ , H ₂ S, mercaptani
Vasche API zavorra	Vasche di decantazione a cielo aperto	Diffusa	Acqua di zavorra, olio, acqua meteorica	VOC
Vasche API processo	Vasca di separazione a cielo aperto del refluo oleoso e acque acide di processo	Diffusa	Refluo oleoso	VOC, NH ₃ , H ₂ S, mercaptani
Impianto ECOTEC	Vasca accumulo fanghi (area impianto TOR)	Diffusa	Fanghi oleosi	VOC
Parco serbatoi	Serbatoi di stoccaggio	Diffusa/Fuggitiva	Petrolio grezzo, Benzina, Metanolo, Kerosene, Gasolio, Olio combustibile, GPL, Pentani	VOC
Camini	Impianto corrispondente	Convogliata	Effluente gassoso	SO ₂ e in caso di anomalia H ₂ S, DEA

Tabella 2 – Descrizione possibili sorgenti di emissioni odorigene

Carico autobotti

L'area movimentazione e spedizione, comprende l'insieme delle attrezzature dedicate alla circolazione interna dei prodotti e delle materie prime fra i diversi impianti e le zone di stoccaggio, nonché al caricamento dei prodotti e alla ricezione delle materie prime.

Treatment of water

The water treatment is articulated in two sections: *TAS* and *TAZ*.

The *TAS* line treats waters originating from process plants and from the Ecotec treatment plant, meteoric waters originating from the plant areas and sanitary waters.

Therefore the effluent is characterized by a notable variety of polluting substances: principally hydrocarbons.

The treatment is constituted by the following units:

- **4 Vasche API (MS-1A/D)**, in cui avviene la sedimentazione del particolato e la rimozione, per sfioramento, di gran parte della frazione idrocarburica.
- **Flocculatore (S-6)**
- **2 Flottatori (MS-12A/B)**, riceve le acque provenienti dallo sfioro della vasca di flocculazione; la formazione di bolle fini d'aria causa la risalita alla superficie delle particelle di olio e di sostanze solide sospese.
- **Vasca di equalizzazione (MS-18)**, garantisce un'alimentazione omogenea al trattamento biologico, sia in termini di portata che di carico inquinante.
- **1 Vasca a fanghi attivi del "biologico vecchio" (MS-4)**, in cui avviene il processo di denitrificazione e nitrificazione.
- **2 Vasche a fanghi attivi del "biologico nuovo" (BA-102A/B, BA-103A/B)**, ciascuna composta da bacino di denitrificazione e di nitrificazione.
- **Chiarificatore del "biologico vecchio" (MS-5)**, in cui si ha il prelievo del fango di supero ed il ricircolo parziale alla vasca a fanghi attivi.
- **2 Chiarificatori del "biologico nuovo" (BA-104A/B)**, in cui si ha il prelievo del fango di supero ed il ricircolo parziale alla vasca a fanghi attivi.
- **3 Filtri a sabbia (F-51) e 6 Filtri a sabbia-antracite (F-101)**
- **Disinfezione**

- **3 Ispessitori (MS-11, MS-14, BA-106)**, in cui vengono ispessiti i fanghi prelevati dalle varie unità.

La linea TAZ tratta acque di zavorra, di sentina e meteoriche potenzialmente inquinate generali (cioè provenienti da strade, piazzali, etc..).

Il refluo è costituito da acqua con eventuale presenza di idrocarburi.

La linea, a funzionamento discontinuo, comprende le seguenti unità:

- **2 Serbatoi (TK-24A/B)**, si tratta di serbatoi a cielo aperto per la ricezione e la decantazione;
- **4 Vasche API (MS-7A/D)**, di cui le prime tre sono destinate alle acque di zavorra e la quarta è una vasca di guardia per le acque meteoriche. In esse avviene la sedimentazione del particolato e la rimozione di gran parte della frazione idrocarburica;
- **2 Flottatori (MS-13A/B)**

La presenza di sostanze organiche volatili nel refluo che attraversa le diverse sezioni di impianto aperte e determina il rilascio in aria di una frazione di queste sostanze, contribuendo significativamente alle emissioni di VOC ed all'impatto olfattivo del complesso della Raffineria.

Sala pompe GPL

In questa sala sono installate le pompe per la movimentazione del GPL. Al GPL potrebbe essere additivato un odorizzante, costituito da una miscela di mercaptani.

Sala pompe neri

In questa sala sono installate le pompe per la movimentazione di olio combustibile.

Vi sono installate 25 pompe di cui:

- 10 per spedizioni olio combustibile di cui 3 sono utilizzate anche per le operazioni di preparazione prodotti finiti;
- 15 per carica agli impianti di processo.

Impianto recupero zolfo

E' il processo in viene eliminato l'idrogeno solforato (H_2S) estratto negli impianti di lavaggio gas tramite la soluzione acquosa di dietanolamina mediante la trasformazione dell' H_2S in zolfo liquido e in parte, per raffreddamento, in zolfo solido, indirizzati entrambi al mercato principalmente come prodotto primario per la produzione di acido solforico .

Gli impianti individuati sono Z2, Z3 e Z4.

I prodotti contengono alte percentuali di zolfo.

Impianto Ecotec

La torbida proveniente dall'impianto TAS viene convogliata in un serbatoio riscaldato di stoccaggio/omogeneizzazione.

Tramite una pompa "monovite", la torbida proveniente dal serbatoio viene avviata alla centrifuga previa additivazione di polielettrolita allo scopo di separare le fasi solida e liquida.

Il pannello dei fanghi separato nel decantatore viene inviato al MIXER ROTATIVO nel quale viene additivato di CaO , di bentonite e così inertizzato, viene scaricato in cassoni scarrabili e smaltito in discarica controllata.

Inoltre i rifiuti speciali prodotti vengono trattati, a seconda delle diverse tipologie, al fine di renderne possibile lo smaltimento in una discarica controllata.

Le emissioni odorigene, costituite soprattutto da VOC, si possono ricondurre in particolare alla reazione esotermica che avviene in conseguenza dell'aggiunta di calce e bentonite ai fanghi, per ottenere un prodotto amalgamato ed inertizzato.

Serbatoi

Il parco serbatoi della Raffineria è costituito da n. 161 serbatoi metallici (cilindrici o sferici o ortosferoidi) ed ha una capacità di stoccaggio pari a complessivi m³ 3.828.700.

La tabella 3 mostra le sorgenti di emissioni diffuse con l'indicazione degli inquinanti caratteristici e i relativi sistemi di controllo.

Sorgenti	Contenuto	Tipologia	Inquinanti caratteristici
15 Serbatoi	Petrolio grezzo	Tetto galleggiante	Vapori di idrocarburi leggeri
32 Serbatoi	Benzina	Tetto galleggiante	Vapori di idrocarburi leggeri
2 Serbatoi	Metanolo	Tetto galleggiante e cupola geodetica	Metanolo
13 Serbatoi	Kerosene	Tetto galleggiante	Idrocarburi leggeri
34 Serbatoi	Gasolio	32 Tetto fisso 2 Tetto galleggiante	Idrocarburi
28 Serbatoi	Olio combustibile	24 Tetto fisso e 4 Tetto galleggiante	Idrocarburi
31 Serbatoi	GPL	Sfere - Sigari	Rilascio solo in caso di emergenza.
6 Serbatoi	Pentani	Horton sferoidi	

Tabella 3 - Caratteristiche del parco serbatoi

Tutti i serbatoi a tetto galleggiante sono dotati di doppie tenute.

Le emissioni dai serbatoi sono principalmente VOC e sono calcolate utilizzando il software TANKS 4.0.9d.

Camini

Nell'ambito del documento AIA il monitoraggio degli odori è previsto solo per le emissioni non convogliate. Nello studio realizzato è stato valutato anche l'impatto delle emissioni convogliate provenienti dai camini.

Gli effluenti gassosi provenienti dai diversi impianti vengono convogliati in atmosfera attraverso camini. Le portate e le concentrazioni emesse risultano ottenute mediante acquisizione dei dati di marcia degli impianti e analisi delle emissioni. Le emissioni odorigene associate ai camini sono principalmente legate alla presenza di SO₂.

Impianto - Camino	Funzione
Impianto Topping 2 – F1	Distillazione atmosferica grezzo e frazionamento benzine e recupero GPL
Impianto U300 - F301	Desolforazione
Impianto U400 - F461	Desolforazione
Impianto U500 - F501	Desolforazione
Impianto U700 - F701	Desolforazione
Impianto RT2 - F1A	Distillazione atmosferica grezzo e frazionamento benzine
Impianto RT2 - F1B	Distillazione atmosferica grezzo e frazionamento benzine
Impianto VSB - F102B	Cracking termico
Impianto VSB - F102C	Cracking termico
Impianto CCR – F11	Reforming catalitico
Impianto Alchilazione	Produzione benzina alchilata
Impianto MHC1 (F101 - F251)	Desolforazione e mild-hydrocracking
Impianto Z3 - F2	Conversione di H ₂ S in zolfo liquido
Impianto Vacum F1-A	Distillazione sottovuoto residuo
Impianto CO - Boiler	Conversione di CO in CO ₂
Camino centralizzato	Distillazione atmosferica grezzo e frazionamento benzine e recupero GPL
	Caldaia di potenza
	Caldaia di potenza
Impianto MHC2 – F201	Desolforazione e mild-hydrocracking
Impianto FCC - K1 F3	Conversione catalitica

Titolo/ codice progetto

Data: Mese/Anno
REV.



SARTEC
SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE



SARAS

Impianto Z4 - F2

Conversione di H₂S in zolfo liquido

Tabella 4 - *Impianti con emissioni convogliate nei rispettivi camini e loro funzioni*

2.2. Stima preliminare emissioni odorigene da processi e serbatoi

Al fine di poter effettuare una stima preliminare della concentrazione dei composti odorigeni potenzialmente emessi durante le operazioni di movimentazione dei serbatoi e/o da emissioni connesse con impianti e processi della raffineria, sarà impiegato l'applicativo Hysys con le integrazioni di Refsys e Hysys Crude.

2.3. Individuazione recettori

Nel centro abitato di Sarroch sono stati localizzati i recettori sensibili esposti alle emissioni odorigene riconducibili agli impianti della Raffineria, sulla base della posizione geografica e dell'esposizione ai venti prevalenti (allegato 1).

Recettore
Ingresso Sarroch (fronte distributore Esso)
Scuola elementare "Siotto"
Campo sportivo
Chiesa parrocchiale
Istituto comprensivo statale
Scuola materna

Verranno monitorati altri recettori che, in relazione ad eventuali segnalazioni, risulteranno essere interessati da presenza di odori.

3. METODOLOGIE DI CAMPIONAMENTO

La scelta del metodo di campionamento dipende dalla tipologia di analisi che si deve effettuare.

Campionamento per analisi olfattometrica

Per l'analisi olfattometrica il campionamento si realizza secondo le procedure indicate nella norma UNI EN 13725, utilizzando sacchetti di Tedlar o Nalophan™ che soddisfino le seguenti caratteristiche:

- assenza di odore;
- inerzia chimica;
- bassa capacità di assorbimento nei confronti degli odoranti;
- bassa permeabilità;
- opaco, se i composti da analizzare sono fotosensibili;
- sufficientemente a sforzi meccanici;
- maneggiabili.

I campionamenti si effettuano mediante strumentazione che si basa sul "principio del polmone" in cui un sacchetto di campionamento è collocato in un contenitore rigido e l'aria è rimossa dal contenitore utilizzando una pompa a vuoto; la depressione nel contenitore fa sì che il sacchetto si riempia con un volume di campione pari a quello che è stato rimosso dal contenitore.

Prima di effettuare il campionamento effettivo i sacchetti vengono riempiti e svuotati più volte sul posto, affinché si raggiunga l'equilibrio adsorbimento/desorbimento sulle pareti dei sacchetti, pompa e condotto: in questo modo si assicura che il campione non vari la propria concentrazione durante lo stoccaggio.

Il tempo di residenza del campione nel sacchetto, prima di essere sottoposto ad analisi, deve essere massimo pari a 30 ore, conservato a temperatura inferiore ai 25°C, ma comunque superiore alla temperatura di rugiada per impedirne la condensazione, e al buio per minimizzare le reazioni fotochimiche e di diffusione.

Le tre tipologie di campionamento utilizzate in funzione delle diverse tipologie di sorgenti sono:

- Aria Ambiente (AA), per le emissioni di aria da locali di lavorazione, sfiati da sorgenti fuggitive con portata volumetrica non misurabile;
- Flusso Puntiforme (FP), per i flussi aeriformi convogliati (es. camini, sfiati, ecc.)
- Wind Tunnel (WT), per i flussi aeriformi da superfici estese a ventilazione naturale, tramite metodi che prevedono l'isolamento e la ventilazione artificiale della superficie emissiva (es. vasche a cielo aperto).

Il prelievo dei campioni di **aria ambiente** si effettua per mezzo di una pompa a depressione che permette di aspirare all'interno del sacchetto ermetico in Tedlar o Nalophan™, alloggiato al suo interno. La durata dell'aspirazione è di 15 minuti per ciascun campione e, il tubo in PTFE, collegato al sacchetto ermetico, viene posto ad una altezza di 1,5 metri dal piano di calpestio per evitare che il campione di aria ambiente possa risentire della presenza di eventuali fonti odorigene presenti sul suolo.

Il campionamento degli effluenti odorigeni dai camini o più in generale da emissioni convogliate indicate anche come **flussi puntiformi**, come quelle di espulsione dei serbatoi, viene effettuato inserendo l'apposito tubo in PTFE collegato al sacchetto ermetico in Nalophan™ alla bocca di espulsione dello sfiato dei serbatoi, aspirando l'aeriforme presente all'interno dello stesso con una pompa a depressione. La durata di campionamento è di pochi minuti e dipende dalla portata con la quale è stata regolata l'aspirazione della pompa.

Il prelievo dei campioni sulle superfici dei cumuli e in generale delle sorgenti diffuse viene effettuato per mezzo del sistema di campionamento **Wind Tunnel** (fig1) a riguardo del quale sono stati pubblicati numerosi studi (Frechen, Gostelow, Stuetz, Jiang, Kaye). Tale sistema di campionamento inoltre è stato validato presso il Politecnico di Milano ed è conforme ai requisiti fissati dalla norma UNI EN 13725:2004. Il sistema Wind Tunnel è utilizzato nel caso di superfici solide e liquide estese senza flusso indotto (sorgenti a ventilazione naturale). Esso è costituito da una camera di ventilazione in PET che è posizionata sulla superficie odorigena, all'interno della quale è insufflata, mediante una bombola, una determinata quantità di aria inodore. La camera di ventilazione riproduce i fenomeni di trasporto delle molecole odorigene dalla superficie odorigena verso l'atmosfera in condizioni di vento a velocità nota. Il

campione di aeriforme odorigeno è prelevato mediante una pompa a depressione, introducendo nel condotto di uscita del sistema Wind Tunnel un tubo in PTFE collegato ad un apposito sacchetto in Nalophan™. Moltiplicando la concentrazione di odore (OU_E/m^3) del campione prelevato per la portata volumetrica di aria neutra (m^3/s) insufflata nella camera di ventilazione del sistema Wind Tunnel e dividendo il risultato per l'area di base (m^2) della camera di ventilazione stessa, si ottiene il flusso specifico di odore ($OU_E/(m^2 \cdot s)$). Infine, moltiplicando il flusso specifico di odore per l'area della superficie emissiva monitorata, si ottiene la portata di odore (OU_E/s).

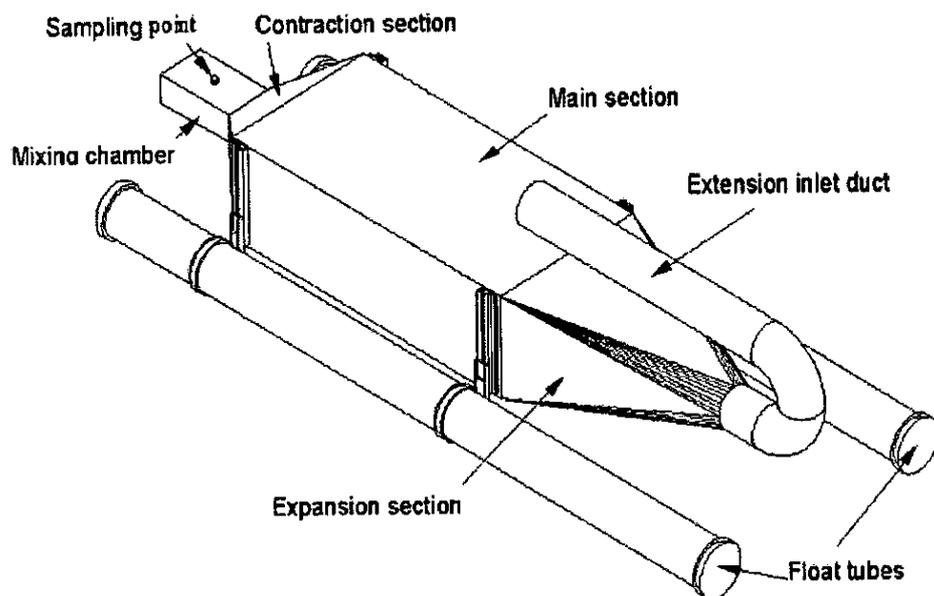


Figura 1 - Wind Tunnel (2 m x 80 cm x 15 cm)

Campionamento per analisi chimica

Il campionamento per l'analisi chimica verrà effettuata contemporaneamente e negli stessi punti in cui viene effettuato quello per l'analisi olfattometrica (descritta sopra).

Sono previsti due diversi strumenti di campionamento, uno che utilizza i Radiello e l'altro i Canister descritti di seguito.

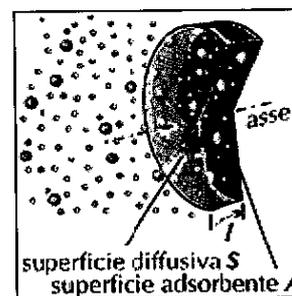
1. Campionatori Radiello per l'H₂S e i VOC. La tecnologia del Radiello® prevede una geometria radiale brevettata dalla fondazione Salvatore Maugeri di Padova; questo tipo di geometria, permette di eseguire dei campionamenti di gas, per l'alta superficie diffusiva.



Sono in grado di adsorbire sostanze organiche presenti nell'aria con una velocità controllata dalla sola diffusione molecolare delle specie chimiche captate, non risente della velocità dell'aria, è poco o nulla sensibile alle condizioni atmosferiche per l'idrorepellenza del corpo diffusivo e di conseguenza la portata di campionamento risulta costante, nota e soprattutto riproducibile.

Il sistema è incluso nell'ISO-16200-2 per il campionamento e l'analisi di composti organici volatili, conforme con il CEN/TC 264 UG 11 standard ed è previsto oltre che dalla direttiva italiana, dalla Direttiva quadro 96/62/CE.

Il campionatore a diffusione è una scatola chiusa, cilindrica, nella quale una delle due facce piane è "trasparente" alle molecole gassose e quella opposta le adsorbe. La prima è chiamata superficie diffusiva, la seconda superficie adsorbente (rispettivamente **S** ed **A** in figura). Sotto il gradiente di concentrazione dC/dl , le molecole gassose attraversano **S** diffondendo verso **A**, lungo il percorso **l** parallelo all'asse della scatola. Quelle adsorbibili vengono trattenute da **A** in base all'equazione di bilancio di massa:



$$\frac{dm}{dt} = D \cdot S \cdot \frac{dC}{dr} \quad [1]$$

dove **m** è la massa adsorbita, **t** il tempo e **D** è il coefficiente di diffusione.

Se **C** è la concentrazione alla superficie diffusiva e **C₀** quella sulla superficie adsorbente, l'integrale della [1] diventa:

$$\frac{m}{t} = D \frac{(C-C_0)}{l}$$

il quale diventa: $\frac{m}{tC} = D \frac{S}{l} = Q$

e poi $C = \frac{m}{tQ}$

se la concentrazione sulla superficie adsorbente è uguale o molto vicina a 0.

Q è la **portata di campionamento**, le cui dimensioni sono l min⁻¹ (esprimendo **m** in µg, **t** in minuti e **C** in µg l⁻¹).

Dunque, se **Q** è costante e nota, per conoscere il valore della concentrazione ambientale è sufficiente misurare la massa captata dall'adsorbente ed il tempo in cui il campionatore è rimasto esposto.

Verranno utilizzati **due tipi di campionatori Radiello**, uno specifico per l'**H₂S** per il quale la cartuccia adsorbente è in polietilene microporoso impregnato di acetato di zinco.

I campionatori Radiello per i **VOC**, sono costituiti da una cartuccia da 5,8 mm di diametro in rete di acciaio inossidabile con maglia di 100 mesh, riempito con 530 ± 30 mg di carbone attivo 35-50 mesh.

Tutti i campionatori diffusivi verranno esposti nelle sorgenti e nei recettori, contemporaneamente, per intervalli di tempo che dipende dalla tipologia di sorgente e di conseguenza dalla tipo di emissione. In generale, i campionamenti saranno effettuati ad intervalli di tempo di massimo un ora.

2. I canister verranno utilizzati per uno screening dei composti organici solforati (es. mercaptani, solfuri, disolfuri). Sono sistemi che permettono il prelievo di aria in condizioni controllate. La superficie interna del canister viene inertizzata con un trattamento di silice fusa sulla superficie interna di acciaio inox. Una differenza di pressione tra un canister sotto vuoto (50-100 mTorr) e l'esterno, crea un flusso verso l'interno del canister medesimo.

Per la preparazione al campionamento, o più in genere al riempimento, i canister vengono puliti con un sistema automatico e programmabile. La pulizia consiste in una serie di cicli di riempimento con azoto e successivo svuotamento. L'evacuazione avviene in due fasi, la prima utilizza una pompa a diaframma, la seconda una pompa rotativa molecolare che riduce il vuoto a livelli di 30 mTorr. Entrambe le pompe sono prive di olio, ciò consente di eliminare la necessità di trappole e consente il raggiungimento di bassi livelli di concentrazione richiesti per i VOC ed i composti solforati con l'ulteriore vantaggio del mantenimento di un alto livello di pulizia del canister e riduzione del rumore di fondo del MS detector. Durante la pulizia, la temperatura dei *canister* è innalzata fino a 100°C mediante l'applicazione di apposite bende riscaldanti. Tale accorgimento consente la rimozione di elementi semivolatili più pesanti eventualmente introdotti nelle fasi di campionamento. Il riempimento, la preparazione degli standard e la pulizia dei *canister* è effettuata con azoto di elevata purezza. Il sistema consente inoltre di umidificare l'azoto con acqua bidistillata, la cui importante funzione è quella di saturare con molecole d'acqua gli eventuali siti attivi ancora presenti sulla superficie interna del canister.

4. ANALISI CHIMICHE

I metodi analitici utilizzati sono:

- per i VOC e composti organici solforati (COS): la gascromatografia accoppiata allo spettrometro di massa (GC-MS). Essi permettono il riconoscimento dei composti presenti nella miscela odorosa e una loro caratterizzazione quali-quantitativa;
- per l'H₂S: l'analisi spettrofotometrica nel visibile.

4.1. Analisi composti organici volatili (VOC)

Per l'analisi dei **VOC** mediante l'utilizzo dei Radiello si procederà come descritto in dettaglio nel metodo pubblicato in http://www.radiello.it/italiano/cov_chim_it.htm mediante l'utilizzo di GC-MS (Thermo Electronics).

I composti organici volatili, captati per adsorbimento, sono recuperati con un solvente idoneo e sono analizzati in GC-MS.

La quantificazione verrà effettuata secondo quanto indicato nel metodo.

4.2. Analisi composti organici solforati (COS)

Per l'analisi dei composti organici solforati (solfuri, disolfuri, ecc.) si utilizzerà il metodo EPA relativo all'analisi delle sostanze campionate mediante canister: EPA-TO14.

Con l'utilizzo dei canister è necessaria una fase di concentrazione mediante criofocalizzazione.

L'aria campionata è, nella prima fase, intrappolata criogenicamente (a -150°C con azoto liquido) per concentrare i composti in un volume di 0,25 µl. La trappola ritiene selettivamente le sostanze organiche mentre lascia passare il rimanente gas (trattandosi di aria; principalmente N₂, O₂, Ar). La trappola è quindi riscaldata a -10 °C ed è attraversata da un flusso molto basso di elio che trasferisce i COS in una trappola in Tenax, anch'essa alla temperatura di -10 °C, la quale ritiene quantitativamente i COS e lascia passare indisturbata la CO₂. Il passaggio dei COS dalla prima alla

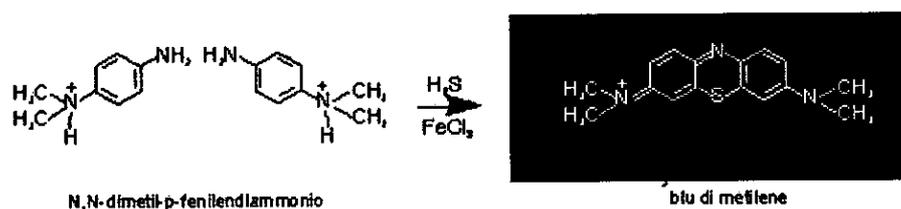
seconda trappola avviene utilizzando circa 40 ml di elio. A questo punto la trappola di Tenax viene riscaldata a 180 °C per trasferire i COS in colonna analitica.

Per l'analisi quantitativa è necessario eseguire la calibrazione utilizzando una miscela standard a concentrazione nota, disponibile in commercio. Per la costruzione delle rette di taratura si è proceduto con la preparazione di miscele a concentrazione dell'ordine dei ppb/v, attraverso un'operazione di diluizione. La fase successiva consiste nell'acquisizione di un cromatogramma della miscela standard preparata per diluizione, cosicché dal canister in cui questa è contenuta se ne preleva un volume ben determinato e si invia allo strumento per l'analisi. Il cromatogramma che si ottiene racchiude diversi picchi, ognuno dei quali corrisponde ad un distinto analita appartenente alla lista della miscela standard con uno specifico tempo di ritenzione.

4.3. Analisi H₂S

Per l'analisi dell'H₂S si utilizzerà l'analisi spettrofotometrica come descritto in dettaglio su http://www.radiello.it/italiano/h2s_it.htm.

L'idrogeno solforato è chemiadsorbito dall'acetato di zinco sotto forma di solfuro di zinco stabile. Il solfuro è recuperato estraendolo con acqua; in presenza di un ossidante, quale il cloruro ferrico, in ambiente fortemente acido reagisce con lo ione N,N-dimetil-p-fenilendiammonio producendo blu di metilene. Il blu di metilene è dosato mediante spettrofotometria nel visibile



5. ANALISI OLFATTOMETRICHE

Il metodo di olfattometria dinamica, così come descritto nella norma EN 13725:2003 (recepita in Italia come UNI EN 13725:2004), è riconosciuto dalla Commissione Europea (Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference document on the general principles of monitoring. - Annex 2.1) come il metodo ufficiale per la determinazione della concentrazione di odore in campioni gassosi.

Il metodo si basa sull'impiego di un gruppo di individui (esaminatori) che fungono da "sensori". Ogni esaminatore è addestrato e selezionato (con criteri sensoriali e comportamentali) secondo le prescrizioni della norma UNI EN 13725:2004.

Il metodo è basato sull'identificazione, da parte del gruppo di prova, della soglia di rivelazione olfattiva del campione, ossia del confine al quale il campione, dopo essere stato diluito, tende ad essere percepito dal 50% degli esaminatori che partecipano alla misurazione. Per far sì che un campione odorigeno raggiunga questa soglia si utilizza uno strumento, detto "olfattometro" (figura 2), che è in grado di diluire il campione di gas odorigeno con aria "neutra", ossia aria priva di odore, secondo precisi rapporti.

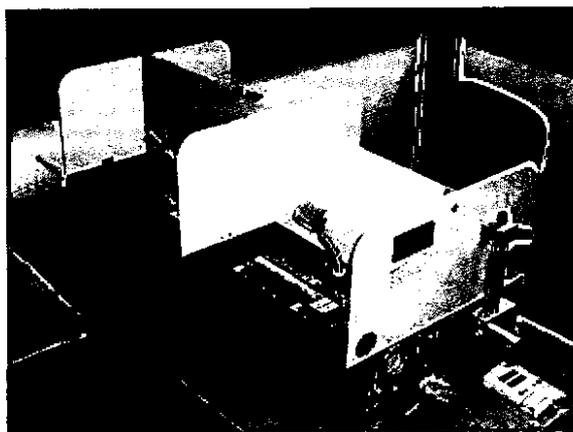


Figura 2 - Esempio di olfattometro prodotto dall'Ecoma (Germania)

Durante una misurazione, il campione odorigeno è presentato al gruppo di prova secondo una serie di diluizioni decrescenti: ciascun esaminatore deve segnalare,

mediante la pressione di un pulsante, quando egli percepisce un odore e quando non ne percepisce alcuno. Le risposte del gruppo di prova sono registrate ed elaborate. Il risultato della prova olfattometrica di un campione è il suo valore di concentrazione di odore, espresso in unità odorimetriche europee per metro cubo di aria (OUE/m³), che esprime quanto il campione odorigeno deve essere diluito affinché raggiunga la sua soglia di rivelazione olfattiva.

Oltre alla metodologia di analisi anche la struttura del laboratorio olfattometrico deve rispettare i requisiti descritti nella Norma UNIEN13725:2004.

Le analisi forniscono per ciascun campione la concentrazione di odore come OUE/m³ e la sua portata in termini di OUE/s.

In parallelo con l'attività olfattometrica si esegue l'attività analitica per la quantificazione dei composti odorigeni, come descritto sopra, di campioni acquisiti contemporaneamente a quelli destinati per l'analisi sensoriale.

In questo modo si ha sullo stesso campione la caratterizzazione chimica e quella sensoriale.

6. QUANTIFICAZIONE EMISSIONI ODORIGENE

Al fine di valutare le portate di odore (OU_E/sec) associate alle sorgenti individuate all'interno della Raffineria si procede in maniera diversa a seconda che si trattino vasche, serbatoi e camini.

Vasche

Conoscendo la superficie delle vasche si determina, a partire dal dato di concentrazione di odore in OU/m²s fornito dall'analisi olfattometrica, la portata di odore in OU/s.

Serbatoi

L'emissione odorigena proveniente dai serbatoi viene associata all'emissione di VOC.

La stima dei VOC si ottiene con l'utilizzo del software Tank 4.0.9.

Tank 4.0.9 è un modello messo a punto dall'*Environmental Protection Agency* (EPA) per la stima delle emissioni di sostanze organiche derivanti dallo stoccaggio e dalla movimentazione di idrocarburi.

Il software consente di stimare le emissioni specifiche provenienti da liquidi organici stoccati in serbatoi sulla base di molteplici fattori:

- parametri meteorologici (temperatura ambiente, radiazione solare, ecc.), la cui acquisizione e gestione è operata attualmente da Sartec;
- caratteristiche della materia stoccata (tipologia, temperatura, tensione di vapore, ecc.);
- caratteristiche del serbatoio (tipologia, colore, dimensioni, turnovers per anno, ecc.).

Le equazioni di stima delle emissioni su cui si basa il software sono state sviluppate dall'API (American Petroleum Institute) e sono valide per petroli, liquidi organici volatili puri o miscele di sostanze chimiche caratterizzate da simili tensioni di vapore.

Camini

L'analisi olfattometrica fornisce la concentrazione di odore in OU/m³; attraverso il valore di portata dei fumi si determina il valore della portata di odore in OU/s.

7. VALUTAZIONE COMPOSTI ODORIGENI ED INDIVIDUAZIONE MOLECOLE TRACCIANTI

I risultati ottenuti dall'analisi chimica saranno espressi come concentrazione (ppmV) e saranno raccolti in un data base che conterrà anche il peso molecolare di ogni sostanza, il numero di CAS, la formula *bruta* e la relativa "soglia olfattiva" (OT: odor treshold) individuata dalla raccolta di dati effettuata precedentemente.

Per i composti di cui non risulta l'OT in letteratura, si utilizzeranno valori relativi a specie chimiche simili.

Individuazione traccianti.

Per la tipologia di campioni analizzati all'interno della Raffineria il numero di sostanze che si rilevano possono essere 100-150 circa.

Si procederà a questo punto a tre fasi di "scrematura" che porteranno all'individuazione dei composti maggiormente responsabili dell'impatto olfattivo.

1° fase: verranno eliminati dall'elaborazione tutti i composti che possiedono un OT uguale o superiore ad 1ppm. I composti al di sopra di tale soglia sono da considerarsi scarsamente odorigeni.

2° fase: saranno messi in evidenza i composti che avranno una concentrazione inferiore al proprio OT, che quindi saranno trascurati perché non dovrebbero essere percepiti dall'olfatto umano (in quanto al di sotto della soglia di percezione).

3° fase: per i composti rimasti verranno calcolati gli **ODOR INDEX** (O.I.), che rappresenta la misura del potenziale di una sostanza di causare problemi di odore. Si calcola mediante il rapporto dimensionale tra la tensione di vapore (espressa in ppm) di una sostanza e la sua soglia di riconoscimento (OT_{100%}):

$$O.I. = \frac{P_{vap}(ppm)}{OT_{100\%}(ppm)}$$

In questo caso si terrà conto anche della volatilità di un composto, quantificabile in termini di tensione di vapore, che risulta essere un parametro fondamentale nella stima della capacità di un odore di causare fastidio.

Un odorante molto volatile produce, inoltre, una grande quantità di vapori, consentendo così una sua rapida diffusione.

Si ritengono poco odorosi composti il cui O.I. è inferiore a 10^4 (ad esempio alcani ed alcoli a basso peso molecolare), mentre i mercaptani, composti molto odorigeni, possono raggiungere valori do O.I. di 10^9 .

In figura si riporta una delle classificazioni in base agli Odor Index delle diverse classi chimiche.

O.I. > 10^6 :	<ul style="list-style-type: none"> mercaptans alkenes sulfides butyrates acrylates aldehydes ethers alkylamines 	} of low molecular weight
O.I. between 10^4 and 10^6 :	<ul style="list-style-type: none"> di-alkylamines tri-alkylamines higher ethylesters carboxylic acids aldehydes ethers alcohols 	} of high molecular weight
O.I. < 10^4 :	<ul style="list-style-type: none"> alkanes acetates BTX-aromatics lower alcohols phenolics 	

Figura : Classificazione delle classi chimiche in relazione al loro Odor Index (a 20°C) – fonte: Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals (Table 13)

8. MODELLISTICA

8.1. Studio della dispersione degli odori in atmosfera

I cattivi odori liberati dalla raffineria hanno caratteristiche di concentrazione, intensità e persistenza che li rendono percepibili anche all'esterno del sito, fino a distanze che dipendono, oltre che da natura e quantità delle emissioni, dalle condizioni meteorologiche ed orografiche locali. Solitamente, per studiare la dispersione degli inquinanti in atmosfera, e prevederne quindi gli effetti sulla popolazione locale, si fa uso di modelli matematici diffusionali. Essi forniscono gli algoritmi per il calcolo delle concentrazioni di inquinante nell'area intorno alla sorgente, tenendo conto di vari fattori che caratterizzano la fonte, il sito d'indagine ed i recettori.

Esistono vari tipi di modelli di dispersione che si differenziano soprattutto per:

- complessità;
- principi, equazioni di base ed assunzioni semplificative per il calcolo delle concentrazioni di inquinante;
- modalità di trattazione dei meccanismi dispersivi e delle condizioni meteorologiche nello strato limite terrestre;
- tipo e quantità di input richiesti: parametri meteorologici, orografici (altimetria) e geofisici (uso del suolo, rugosità superficiale, tipo di terreno, ecc.), dati su sorgente e recettori.

Lo studio del comportamento degli inquinanti in atmosfera mediante l'applicazione dei modelli prevede il seguente schema generale:

- individuazione degli obiettivi dell'indagine;
- definizione del dominio e del periodo di simulazione (short-term, long-term);
- scelta dello strumento modellistico adeguato alle caratteristiche specifiche dello scenario di studio, e di eventuali programmi o processori di integrazione (meteorologici, orografici, fotochimici, di elaborazione e visualizzazione dei risultati);

- raccolta ed organizzazione dei dati di input su sorgente (localizzazione, dimensioni, fattori di emissione), recettori, che possono essere distribuiti su una griglia o discreti (con coordinate espresse in uno specifico sistema di riferimento, a seconda del tipo di modello); caratteristiche del sito (meteorologiche, orografiche, geofisiche, ecc.);
- scelta delle modalità di simulazione e delle specifiche opzioni che si intendono utilizzare (deposizione umida-secca, decadimento-reazione-trasformazione chimica, area urbana o rurale, orografia semplice o complessa, zona costiera o interna, ecc.);
- esecuzione;
- elaborazione dell'output primario del modello (concentrazioni medie, generalmente orarie, in corrispondenza di tutti i recettori) per ottenere formati diversi a seconda delle esigenze dell'utente (tabelle, grafici, mappe di isoconcentrazione, simulazioni animate, ecc.).

Il risultato di una simulazione modellistica è sempre affetto da errore dovuto al fatto che i modelli non risultano mai completamente aderenti alla realtà fisica, a causa delle varie ipotesi semplificative e delle correlazioni semiempiriche che si introducono per descrivere i fenomeni atmosferici e poter risolvere le complesse equazioni che governano il moto degli effluenti. A questa incertezza intrinseca del modello si associa poi quella relativa ai dati in ingresso, in particolare ai dati sulle emissioni ed ai parametri meteorologici. Ovviamente, un maggior dettaglio nelle simulazioni implica maggiore complessità, un maggior numero di input richiesti e un livello più elevato di incertezza associata ai risultati. Si tratta quindi (come per qualsiasi tipo di indagine ambientale) di valutare, caso per caso, gli obiettivi e le condizioni specifiche dello studio, e di raggiungere un compromesso tra precisione richiesta e risorse disponibili.

Inoltre, l'applicazione dei modelli diffusionali agli odori implica difficoltà aggiuntive dovute alla complessa natura di tali inquinanti.

Alcuni dei sistemi di modelli più recenti sono in grado di trattare gli odori analogamente ai classici inquinanti atmosferici, richiedendo in input il flusso specifico di odore emesso dalla/e sorgente/i ($\text{OU}/\text{m}^2 \text{ sec}$) e fornendo come output i valori di concentrazione di odore nell'area circostante (OU/m^3). Essi consentono di:

- costruire mappe di isoconcentrazione di odore (media o massima), dalle quali effettuare valutazioni dirette dell'impatto olfattivo sulla popolazione, per esempio definendo l'area d'influenza della sorgente (fin dove è percepibile l'odore, ovvero dove la concentrazione di odore è maggiore della soglia olfattiva, $Cod > C_{threshold} = 1 \text{ OU/m}^3$);
- definire la frequenza con cui la concentrazione ambientale di odore supera la soglia olfattiva (1 OU/m^3), in corrispondenza di ciascun recettore;
- valutare i massimi di concentrazione piuttosto che i valori medi, e di definire tempi di mediazione brevi, per esempio di un minuto, dal momento che la percezione degli odori può essere legata ad eventi che durano pochi secondi.

Pur costituendo uno strumento utile per la valutazione dell'impatto olfattivo, tali applicazioni sono affette da incertezza, dovuta principalmente all'approssimazione delle misure di flusso specifico di odore (e quindi dei valori dei fattori di emissione), e all'assunzione che l'odore emesso dalla sorgente si comporti in modo conservativo: i modelli generalmente assumono che, una volta liberati in atmosfera, i singoli odoranti seguano lo stesso destino, senza dare luogo a fenomeni di deposizione o trasformazione chimica, mantenendo tra loro rapporti di concentrazione costanti durante il trasporto in atmosfera (tutte le specie subiscono la stessa diluizione); inoltre, si assume che, nel tragitto tra sorgente e recettori, l'odore non subisca, a parte la diluizione, alcuna modificazione delle sue proprietà (intensità, natura, ecc.).

Comunque, non è poi così lontano dalla realtà assumere lo stesso comportamento in atmosfera per le varie sostanze odorose, dal momento che i processi di trasporto e dispersione dipendono principalmente dalle condizioni meteorologiche, come vento e turbolenza, che agiscono in modo analogo sulle varie specie. È lecito quindi assumere che l'odorante, anche se composto da sostanze diverse, venga disperso in atmosfera come un unico inquinante ed in modo conservativo.

L'odore in atmosfera cambia le sue proprietà, come intensità e tono edonistico, e le sue componenti possono essere modificate (alcune si perdono, mentre le più persistenti possono raggiungere anche notevoli distanze), con il risultato che, spesso, l'odore che raggiunge i recettori non è identico a quello rilasciato dalla sorgente. Tuttavia, poiché il metodo si basa esclusivamente su misure di concentrazione, il fatto che possano

avvenire modificazioni di altri parametri non viene preso in considerazione. Inoltre, per piccole distanze tra sorgente e recettori (fino a 10 Km), che determinano brevi tempi di permanenza dell'effluente in atmosfera, le variazioni dell'odore possono essere trascurate.

8.2. Modello di dispersione utilizzato CALPUFF

Le emissioni gassose di impianti per il trattamento e la lavorazione del petrolio possono causare alterazioni della qualità dell'aria non solo nelle immediate vicinanze della sorgente, ma anche nelle zone limitrofe. L'effetto complessivo è strettamente dipendente, oltre che dalla natura e quantità degli effluenti, da condizioni meteorologiche e caratteristiche geofisiche del sito, che contribuiscono a definire le modalità di trasporto, diffusione e ricaduta al suolo degli inquinanti. Fattori come velocità e direzione del vento, profilo di temperatura, radiazione solare, umidità, rendono estremamente variabile questo effetto, non solo nell'arco dell'anno, per l'alternarsi delle stagioni, ma anche da giorno a giorno.

Il modello scelto per la trattazione e lo studio della dispersione degli odori in atmosfera è il modello di dispersione CALPUFF. È un modello Lagrangiano Gaussiano a puff, non stazionario, multistrato e multispecie, le cui caratteristiche principali sono:

- capacità di trattare sorgenti puntuali, lineari, areali, di volume, con caratteristiche variabili nel tempo (flusso di massa dell'inquinante, velocità di uscita dei fumi, temperatura, ecc.);
- notevole flessibilità relativamente all'estensione del dominio di simulazione, da poche decine di metri (scala locale) a centinaia di chilometri dalla sorgente (mesoscala);
- capacità di trattare situazioni meteorologiche variabili e complesse, come calme di vento, parametri dispersivi non omogenei, effetti vicino alla sorgente, come transitional plume rise (innalzamento del plume dalla sorgente), building downwash (effetti locali di turbolenza dovuti alla presenza di ostacoli lungo la

direzione del flusso), partial plume penetration (parziale penetrazione del plume nello strato d'inversione), fumigation;

- capacità di trattare condizioni di orografia complessa e caratterizzate da una significativa rugosità, nelle quali gli effetti della fisionomia del terreno influenzano la dispersione degli inquinanti;
- capacità di trattare effetti a lungo raggio quali le trasformazioni chimiche, trasporto sopra l'acqua ed interazione tra zone marine e zone costiere;
- possibilità di applicazione ad inquinanti inerti e polveri, soggetti a rimozione a secco o ad umido, ed a inquinanti reagenti: si possono considerare la formazione di inquinanti secondari, il fenomeno di smog fotochimico, ecc;
- possibilità di trattare emissioni odorigene.

La scelta del sistema modellistico per la trattazione degli odori è stata guidata principalmente da due ragioni:

- possibilità di trattare gli odori in modo analogo ai comuni inquinanti atmosferici, introducendo un flusso specifico dalla sorgente in OU/tempo, ed ottenendo in output la distribuzione della concentrazione in OU/m³ nel dominio di studio;
- possibilità di trattare condizioni meteorologiche ed orografiche complesse, caratteristiche dell'area d'indagine.

Il "CALPUFF Model System" consiste di tre componenti principali:

1. CALMET: processore meteorologico che elabora i file di input meteorologici (SURF.DAT per i parametri superficiali e UPn.DAT per quelli in quota, dove n è il numero di livelli, geofisico (GEO.DAT, che contiene i dati di altimetria e di uso del suolo) e di controllo (CALMET.INP), per ricostruire campi tridimensionali di vento e temperatura; esso fornisce in output il file CALMET.DAT, che rappresenta l'input meteorologico di CALPUFF e che contiene (oltre alle informazioni generali per quanto riguarda le dimensioni del dominio di studio e l'intervallo di tempo della

simulazione) le serie temporali giornaliere per le variabili meteorologiche con risoluzione oraria (intervallo di tempo su cui sono calcolate le concentrazioni);

2. CALPUFF: modello di dispersione non stazionario "a puff", che richiede in input un file di dati meteorologici (CALMET.DAT o altri formati), e un file di controllo CALPUFF.INP, e fornisce in output il file CONC.DAT, con i valori orari delle concentrazioni di inquinante in tutti i punti della griglia e in eventuali recettori discreti stabiliti dall'utente;
3. 3D-ANALYST: postprocessore che elabora l'output primario CONC.DAT per ottenere i risultati nel formato richiesto dall'utente (periodi di mediazione diversi da un'ora, concentrazioni massime, frequenze di superamento di determinate soglie); esso consente inoltre di ottenere i risultati in forma grafica, interfacciandosi con il software SURFER.

8.3. Input di CALPUFF

8.3.1. Preprocessore CALMET – dati meteorologici/territoriali

Tutti i principali dati meteorologici del dominio di studio, vengono forniti a CALPUFF mediante il file di output del preprocessore CALMET (CALMET.DAT). Il file contiene (oltre alle informazioni generali per quanto riguarda le dimensioni del dominio di studio e l'intervallo di tempo della simulazione) le serie temporali giornaliere per le variabili meteorologiche con risoluzione oraria (intervallo di tempo su cui sono calcolate le concentrazioni).

CALMET è un modello meteorologico in grado di sviluppare campi tridimensionali di vento sia diagnostici che prognostici, rendendo così il sistema capace di trattare condizioni atmosferiche complesse, variabili nel tempo e nello spazio. CALMET consente di tener conto di diverse caratteristiche, quali la pendenza del terreno, la presenza di ostacoli al flusso, la presenza di zone marine o corpi d'acqua. Il modello meteorologico è dotato inoltre di un processore micrometeorologico, in grado di calcolare i parametri dispersivi all'interno dello strato limite (CBL), come altezza di miscelamento e coefficienti di dispersione; inoltre, consente di produrre campi

tridimensionali di temperatura e, a differenza di altri processori meteorologici (come per esempio AERMET), calcola internamente la classe di stabilità atmosferica, tramite la localizzazione del dominio (coordinate UTM), l'ora del giorno e la copertura del cielo. Nel caso si utilizzi il modello CALPUFF abbinato al preprocessore meteorologico CALMET, i dati richiesti in ingresso sono:

- caratteristiche del dominio di calcolo (numero e dimensione delle celle della griglia);
- orografia;
- rugosità superficiale;
- condizioni meteorologiche, sia al suolo che in quota: velocità e direzione del vento, temperatura, pressione, umidità, precipitazioni, ecc.

8.3.2. Dati emissivi

Le fonti di emissione possono essere: puntuali (camini), lineari (strade) e areali (sorgenti diffuse sul territorio). Ad ogni sorgente è associata la quantità di emissione dell'inquinante considerato, nell'intervallo di interesse: tale emissione si considera distribuita uniformemente su tutta la figura geometrica che schematizza la sorgente elementare.

Le informazioni principali richieste dal modello sono:

- numero e localizzazione sul dominio delle sorgenti emissive;
- caratteristiche geometriche degli impianti: altezza e diametro camino, larghezza e lunghezza delle strade, estensione delle sorgenti areali;
- temperatura e velocità di uscita dell'effluente;
- tipo e quantità degli inquinanti emessi, eventualmente in funzione del tempo.

Altri dati che possono essere introdotti sono: velocità di deposizione secca e umida, parametri di trasformazione chimica, ecc.

8.3.3. Postprocessore 3D-ANALYST

3D-ANALYST elabora l'output primario del modello, il file con i valori orari della concentrazione di inquinante in corrispondenza dei recettori (CONC.DAT), per ottenere i parametri d'interesse (concentrazione massima o media per vari periodi, frequenze di superamento di soglie stabilite dall'utente).

Quindi, la funzione di questo postprocessore è quella di manipolare l'output di CALPUFF per renderlo adatto ad una migliore visualizzazione dei risultati. Inoltre, 3D-ANALYST è in grado di produrre file direttamente interfacciabili con programmi di visualizzazione grafica dei risultati delle simulazioni (in particolare SURFER).

8.4. Sviluppo della modellistica per la valutazione dell'impatto olfattivo della Raffineria SARAS sul centro abitato di Sarroch

Lo scopo principale dell'applicazione dei modelli di dispersione sarà quello di fornire uno strumento utile per:

- valutare il potenziale impatto olfattivo associato alle emissioni di specifiche fonti odorigene (serbatoi o camini), attraverso la scelta di opportuni traccianti;
- valutare i livelli ambientali di odore (inquinamento olfattivo);
- stimare il contributo delle diverse sorgenti di odore che determinano impatto sul centro abitato;
- studiare i casi di maggior criticità sia in termini meteorologici che di emissione odorigena.

In figura 3. riportiamo lo schema generale del metodo, in cui sintetizziamo le varie fasi e tecniche di analisi utilizzate.

Al fine di calibrare il sistema di simulazione è necessario definire uno o più traccianti di cui siano disponibili sia i fattori di emissione alla sorgente che i valori di concentrazione in punti esterni al sito. In figura 4 mostriamo le tecniche e la procedura di identificazione del principale tracciante o comunque del composto da seguire come indicatore della potenziale presenza degli odori sgradevoli. Per definire tale indicatore è possibile usare anche i seguenti criteri:

- maggiore persistenza ambientale e stabilità in atmosfera;
- bassi valori di fondo nell'area di riferimento.

**METODO INTEGRATO DI VALUTAZIONE DELL'IMPATTO OLFATTIVO DI SOSTANZE AERODISPERSE
CON IL MODELLO DI DISPERSIONE CALMET/CALPUFF**

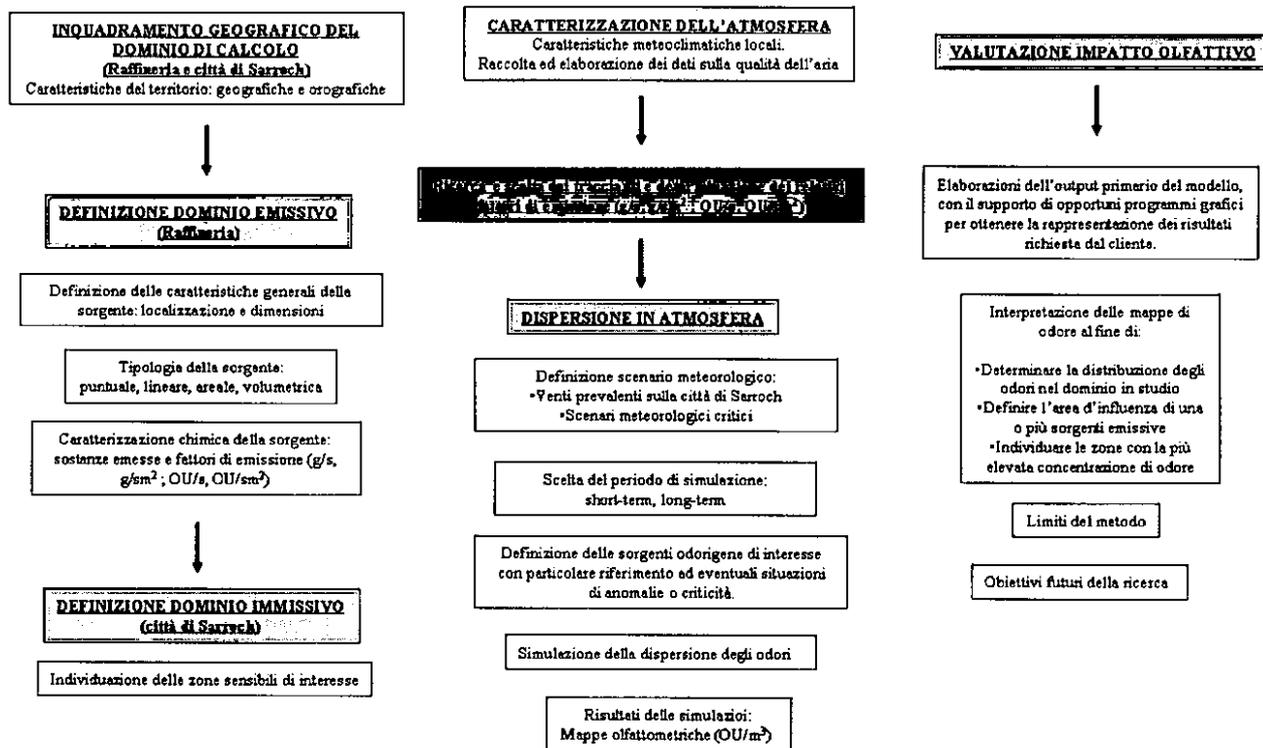
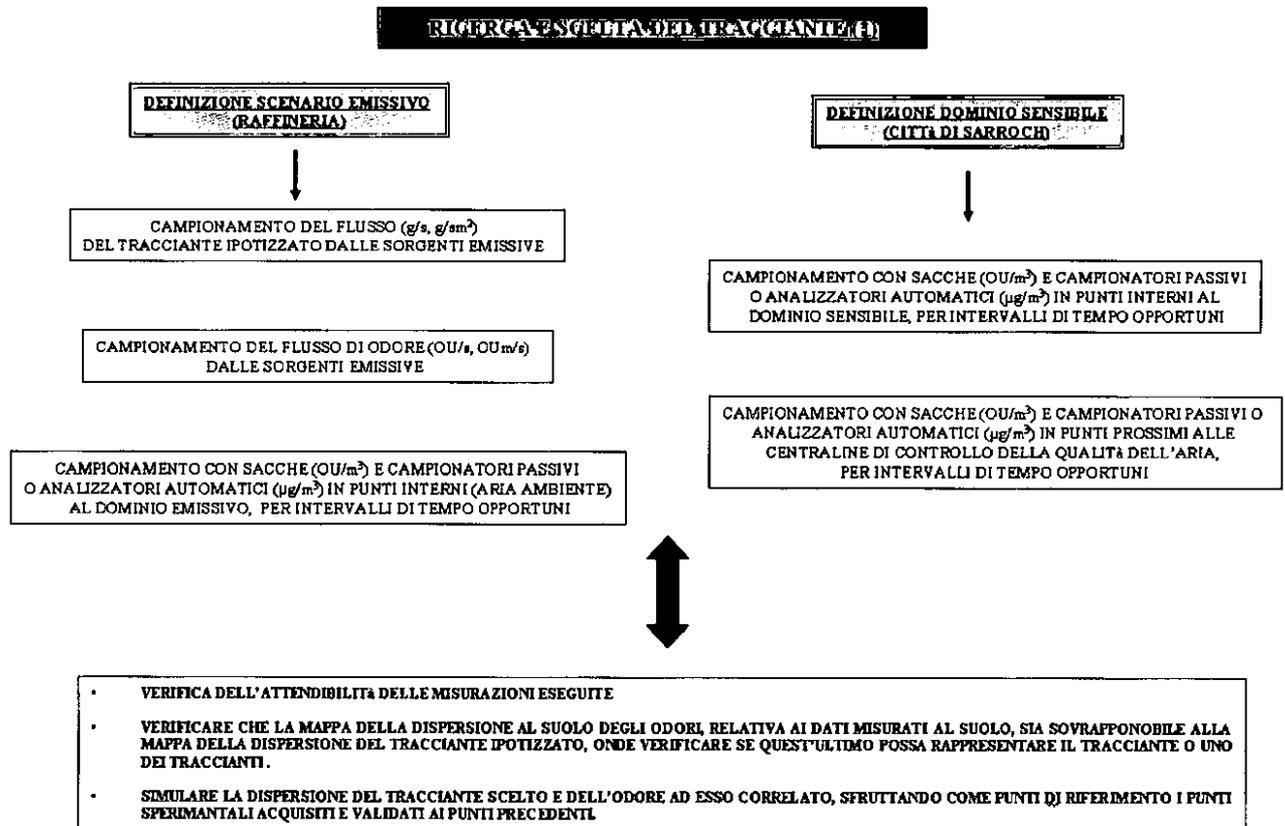


Figura3 – Schema a blocchi del metodo di valutazione dell'inquinamento olfattivo.



(*) Tutti i campionamenti indicati nello schema a blocchi devono essere eseguiti nello stesso intervallo di tempo

Figura 4 – Schema a blocchi sullo studio e definizione del tracciante.

9. DATA BASE DEI DATI DI MONITORAGGIO

Nell'ambito del progetto di monitoraggio odori si è reso necessaria la realizzazione di un sistema informativo, per la raccolta e la consultazione di tutti i dati acquisiti.

Il sistema informativo prevede due componenti principali:

1. la base dati nella quale vengono archiviate tutte le informazioni riguardanti:

- caratterizzazione delle sorgenti di emissioni odorogene
- dati di campionamento
- dati analitici
- dati meteo
- dati PID
- dati per la modellazione e simulazione delle dispersioni degli odori in atmosfera

2. l'interfaccia di consultazione tramite la quale gli utenti possono accedere alla consultazione dei dati alfanumerici e spaziali.

L'interfaccia che permette la consultazione dei dati è un modulo software del tipo web-based.

Questo modulo software è realizzato con Tecnologia ASP.NET 2.0 della Microsoft e distribuito su piattaforma .NET 2.0.

E' costituito principalmente da un set di pagine web dinamiche che consentono la ricerca e visualizzazione dei dati.

Il modulo software comprende anche un Visore Cartografico (realizzato sfruttando la tecnologia di Google Earth), che permette di avere una visione spaziale dei punti di campionamento e del contesto territoriale dove sono ubicati. La fruizione dei diversi servizi e funzionalità del sistema informatico avverrà tramite un Web Server, nello specifico IIS versione 5.1 superiore ed un comune Web Browser(internet, firefox).

10. PROGRAMMA DI MONITORAGGIO DEGLI ODORI

10.1. 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.

Sono previste due campagne di monitoraggio annuali da realizzarsi durante la marcia ordinaria degli impianti: una nel periodo primavera/estate (Maggio-Giugno) e l'altra nel periodo autunno/inverno (Novembre-Dicembre).

Si camperà durante **due 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 dalle diverse centraline dislocate nel territorio, si sceglieranno due condizioni meteo: una in cui il vento avrà direzione verso Sarroch (nord-ovest) e l'altra nella direzione opposta (sud-est).

Verranno effettuate, con la metodologia integrata descritta in precedenza, il campionamento di almeno **10 punti all'interno della Raffineria** nelle zone ritenute più critiche:

- serbatoi: si individueranno i serbatoi in "movimentazione" nella giornata in cui si prevede di realizzare il campionamento. Per i serbatoi a tetto fisso si darà priorità alla movimentazione di tipo "IN" per quelli a tetto galleggiante a quella "OUT". Infatti, nel caso di serbatoi a tetto galleggiante, dai dati ottenuti dalle simulazioni con Tanks.4 è risultato che la maggior emissione di VOC avviene nella fase di svuotamento;
- camini: per le difficoltà logistiche e di sicurezza si potranno monitorare nella stessa giornata un solo camino. Sarà data precedenza ai camini Z3, Z4, e il T2;
- trattamento acque della linea TAS e TAZ: vasche API, vasca a fanghi attivi del biologico vecchio, vasche di flottazione e decantazione;
- aria ambiente: punti della raffineria dove nella giornata di campionamento si avvertirà odore (es. carico autobotti, sale pompe, strade interne, linea di confine con il paese).

In ogni punto individuato verranno esposti i campionatori Radiello per i VOC e l'H₂S e i canister per COS. Negli stessi punti verranno raccolte anche le sacche per l'analisi olfattometrica.

Per ottenere una omogeneità del risultato che deve tener conto delle stesse condizioni meteo, sarà importante attuare le operazioni di campionamento in un intervallo di tempo ridotto. Per questo motivo si provvederà ad effettuare la raccolta dei campioni di aria in un intervallo di tempo di massimo di due ore.

Nello stesso intervallo di tempo si procederà al campionamento, mediate le stesse modalità, anche in almeno **6 punti scelti come recettori** e cioè:

1. Ingresso Sarroch (fronte distributore Esso)
2. Scuola elementare "Siotto"
3. Campo sportivo
4. Chiesa parrocchiale
5. Istituto comprensivo statale
6. Scuola materna

Scheda di campionamento.

Nelle giornate dedicate al campionamento sarà cura degli operatori annotare con precisione, l'ora di campionamento, le condizioni atmosferiche del momento (mediante anemometro portatile), il punto preciso di campionamento (coordinate GPS), produrre documentazione fotografica ed ogni avvenimento da ritenersi anomalo o importante ai fini della validazione del dato finale (es. per i serbatoi la quantità ed il prodotto movimentato).

Si riporta un esempio di scheda per il campionamento:

ID Campionamento	Zona	Sorgente	Dir. Vento	Vel. m/sec	Temp .Est.	Cond. Meteo	Quota	Coord. GPS	Sensaz. olfattiva (*)	Data	Ora	Note (**)
1	Carico autobotti	Presso autobotte in fase di caricamento	NNE	0.5	23.2	Cielo Sereno	3 mt. da p.c.	32S 0501376 UTM4326 134	intensità:5 tono edonico:2	17/11/2008	11.40	11.40
2	Vasche API	Lato IGCC Corrispondenza del refluo oleoso	NNE	1.29	17.9	Cielo Sereno	1,80 mt. da p.c.	32s 0501962 UTM4325 566	intensità:5 tono edonico:2	18/11/2008	10.45	10.45
3	Vasche API	Lato Torri Marley Corrispondenza del refluo oleoso	NNE	1.5	18	Cielo Sereno	1,60 mt. da p.c.	32s 0501906 UTM4325 613	intensità:5 tono edonico:2	19/11/2008	11.00	11.00

(*) La sensazione olfattiva può essere registrata come **INTENSITA'**: 1. nessun odore - 2. odore appena percettibile - 3. odore debole che può essere riconosciuto - 4. odore facilmente rilevabile - 5. odore forte/molto forte; o come **TONO EDONICO**: 1. sgradevole - 2. molto sgradevole

(**)Note: indicare per esempio movimentazioni da parte della Raffineria, scostamenti procedura di campionamento, ecc.

Figura 6 - Esempio di scheda di campionamento

I dati ottenuti dall'analisi chimica, come già descritto in dettaglio nei capitoli precedenti, saranno elaborati per l'individuazione e la quantificazione dei traccianti.

I dati analitici insieme a quelli olfattometrica saranno imputati al modello per la stima della ricaduta sul territorio circostante la Raffineria e per l'individuazione degli impianti, e/o processi produttivi o degli eventi che contribuiscono maggiormente all'impatto olfattivo sul centro abitato di Sarroch.

10.2. Eventi straordinari

A causa del verificarsi di episodi straordinari, ad esempio situazioni di emergenza, si procederà con valutazioni dell'impatto olfattivo mediante l'esecuzione di modellazioni degli scenari emissivi, ovvero con l'esecuzione di campagne di campionamento ed analisi (chimiche ed olfattometriche) "straordinarie" delle sorgenti emmissive e/o dei recettori.

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

10.3. Tempistica

Una prima campagna di campionamento ed analisi chimiche ed olfattometriche sarà effettuata nell'anno 2010.

Nell'ultimo trimestre del 2009 verrà ultimata:

- la messa appunto l'individuazione delle specie chimiche, correlate alle concentrazioni delle stesse, responsabili del disturbo olfattivo relativamente alle sorgenti di emissione della raffineria;
- la messa a punto del modello matematico di dispersione con l'applicativo Aermod e con l'attivazione delle nuove centraline meteo sarà possibile l'esecuzione delle simulazioni con l'applicativo Calpuff.

11. STRATEGIE PER LA VALUTAZIONE DEGLI INTERVENTI

Entro il 31/12/2010, sulla base dell'applicazione del primo anno di monitoraggio odori saranno definiti degli interventi finalizzati al contenimento delle emissioni odorigene sia in condizioni di normale marcia degli impianti, sia in condizioni straordinarie o di malfunzionamenti.

Infatti, il primo anno di monitoraggio grazie alle attività analitiche (chimiche ed olfattometriche) ed alla modellistica permetterà di individuare:

- le sorgenti emissive che danno un maggior impatto olfattivo sul centro abitato di Sarroch;
- le anomalie e le normali fasi operative che determinano impatti olfattivi e la loro frequenza di accadimento;
- le condizioni meteo che determinano le condizioni di peggior impatto sul centro abitato.

In base a quanto sopra gli interventi potranno essere:

- nuove procedure di gestione per il contenimento delle emissioni odorigene;
- nuove procedure di gestione per la riduzione degli eventi anomali;
- interventi manutentivi per il contenimento delle emissioni odorigene;
- interventi strutturali volti al contenimento delle emissioni;
- possibili sistemi di abbattimento dell'odore.

Entro il 31/03/2011 sarà presentato un piano di interventi con la relativa analisi di fattibilità.

12. BIBLIOGRAFIA

Autori Vari - *Emissioni odorigene e impatto olfattivo. Prevenzione e trattamento* -Ed. Geva, 2008;

P. Centola, S. Sironi, L. Capelli, R. Del Rosso – *Valutazione di impatto odorigeno di una realtà industriale* – Ed. AIDIC Servizi, 2004;

D. Rotilio - *Campionamento e speciazione degli odori* – Centro di Salute Ambientale "G.Paone" Consorzio Mario Negri Sud, 2000;

St. Croix Sensory, Inc. - *A review of the science and technology of odor measurement* – 2005;

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

Regione Lombardia – *Linee guida per la costruzione e l'esercizio di impianti di produzione di compost* – 2003;

Alcoa World Alumina Australia – *Notes on the relationship between measured odour units and concentration of VOCs, Eldehydes and Ketones of gases emitted from various units al Wagerup Refinery* – 2005;

E. Fuoco – *Tesi di laurea specialistica. Sviluppo di una metodologia integrata per la valutazione della molestia olfattiva. Applicazione al caso della discarica di Legoli, comune di Peccioli (PI)* – 2005;

S. Vigneron, J. Hermia, J. Chaouki – *Characterization and control of odours and VOC in the process industries* – Elsevier, 1994;

APAT – *Metodi di misura delle emissioni olfattive. Quadro normativo e campagne di misura* – 2003;

IPPC H4 – *Horizontal Guidance for Odour. Part1 and 2*

SEPA- *Draft Odour Guidance Note (13/06/08)*

13. ALLEGATI

Titolo/ codice progetto

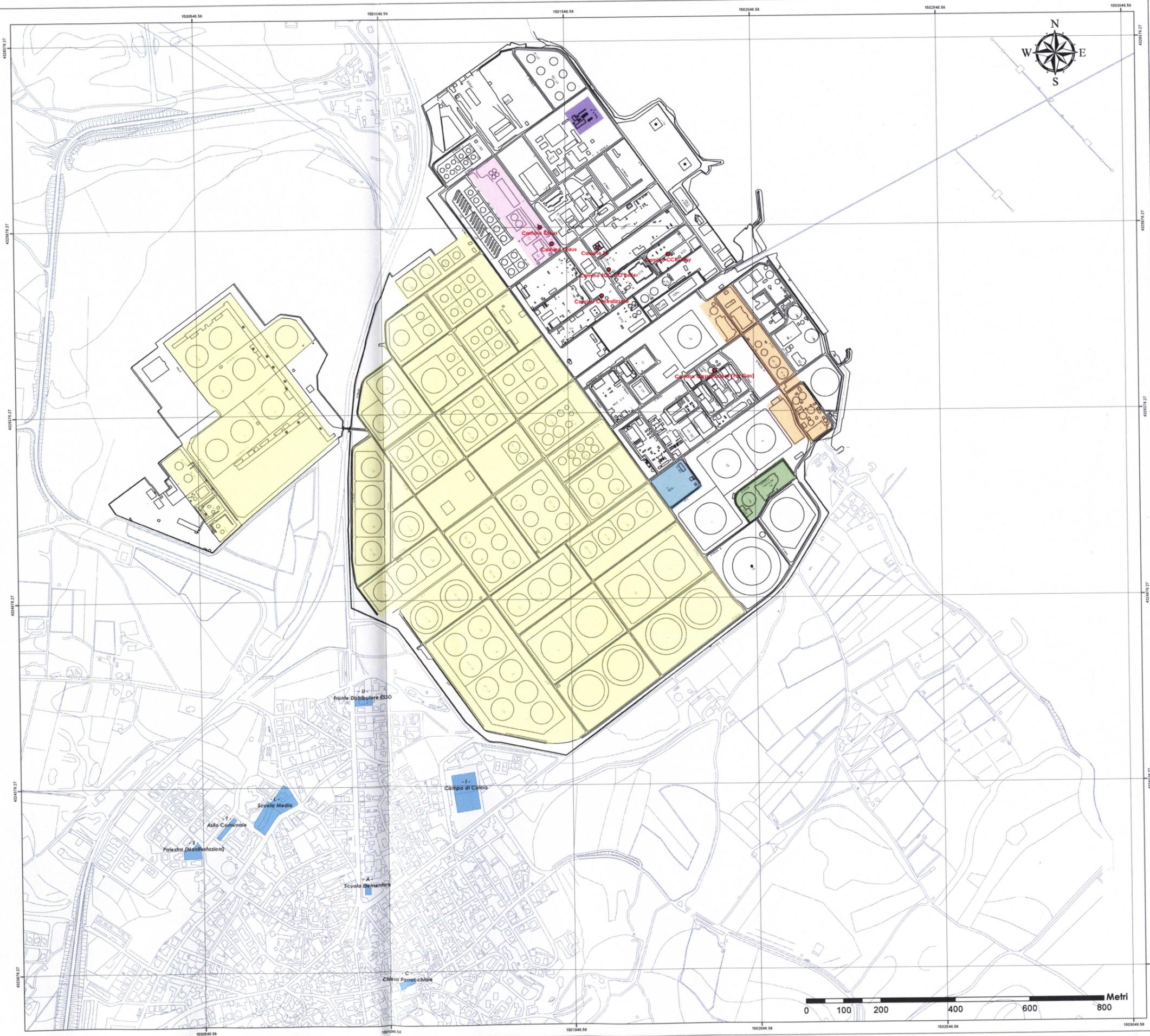
Data: Mese/Anno
REV.



ALLEGATO 1 – PLANIMETRIA AREE DI CAMPIONAMENTO - SORGENTI E RECETTORI

Legenda

- Area Serbatoi
- Area Trattamento Acque
- Area Trattamento Zolfo
- Aree Esterne
- Sala Pompe Neri
- Impianto ECOTEC
- Sala Pompe GPL
- Camini



COMMITENTE :

SARAS S.p.A.
09018 Sarroch (Cagliari) - S.S. Sulcisiana n.195 Km.19'



REDATTO DA :

SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE S.p.A.
DIVISIONE RICERCHE
5^a Strada Trav. C - 09032 Assemini (CA)
Tel. +39 070 2464.200
Fax +39 070 2464.230



PIANO DI MONITORAGGIO ODORI

ELABORATI :

ALLEGATO N.1
(Scala 1/5000)

Revisione:	Data di emissione:	Elaborato da:
0	01/10/2009	

