

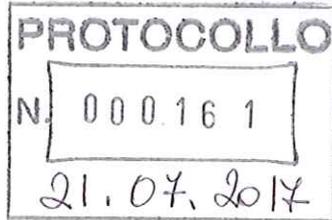


SARLUX

Refining & Power

m ante.DVA.REGISTRO UFFICIALE.I.0017424.24-07-2017

Sarlux Srl



MATTM
D.G. Valutazioni e Autorizzazioni Ambientali
Divisione III - RIR e AIA
aia@pec.minambiente.it

ISPRA
protocollo.ispra@ispra.legalmail.it

ARPA Sardegna
Direzione tecnico scientifica
dts@pec.arpa.sardegna.it

ARPA
Dipartimento di Cagliari
dipartimento.ca@pec.arpa.sardegna.it

Procura della Repubblica presso il Tribunale di
Cagliari
prot.procura.cagliari@giustiziacert.it

Sarroch, 21 Luglio 2017

Oggetto: Nota di risposta alla diffida per inosservanza delle prescrizioni autorizzative.
[DVA – 0014778 del 22/06/2017]

Riferimento: DEC – MIN 000359 del 5 dicembre 2016 e DEC-MIN 0000286 del 21 dicembre 2015
– Riesame dell'autorizzazione integrata ambientale per l'esercizio del nuovo complesso "Raffineria, IGCC e Impianti Nord" della società Sarlux Srl sito nel comune di Sarroch (CA).

Il sottoscritto Vincenzo Greco, amministratore delegato della Società Sarlux Srl, in qualità di Gestore dell'Impianto Complesso Raffineria, IGCC e Impianti Nord sito nel comune di Sarroch, trasmette in allegato alla presente una nota di risposta alle diffide scaturite a seguito della visita ispettiva effettuata dal 16.05.2017 al 18.05.2017.

Restando a disposizione per eventuali chiarimenti e/o precisazioni, porgiamo

Cordiali saluti

Sarlux Srl
Amministratore Delegato
Ing. Vincenzo Greco

Sede Legale e stabilimento
I-09018 Sarroch (Cagliari)
S.S. Sulcitana 195 Km.19°
Telefono +39 070 90911
Fax +39 070 900209

Sede Amministrativa
I-20122 Milano
Via dell'Unione 1
Telefono +39 02 77371
Fax +39 02 76020640

Cap. Soc. Euro 100.000.000 int. vers.
Reg. Imprese di Cagliari
Cod. Fisc. e P. IVA IT 02093140925
sarlux@pec.grupposaras.it
www.sarlux.saras.it



Impianto Complesso Raffineria, IGCC e Impianti Nord Sarroch (CA)

Autorizzazioni Ministeriali n. DSA-DEC-2009-230 del 24/03/2009 e n. DVA-DEC-2012-333 del 3/07/2012, Decreto di riesame DEC-MIN 286 del 21/12/2015, Decreto Ministeriale 359 del 05/12/2016

Nota di risposta alla diffida per inosservanza delle prescrizioni autorizzative

[DVA – 0014778 del 22/06/2017]

Luglio 2017

Sommario

1	RISPETTO VLE CAMINO 18/19, CAMINO 25	3
2	ADEGUAMENTO SISTEMI DI MONITORAGGIO EMISSIONI (SME)	3
3	FREQUENZA DI CAMPIONAMENTO E ANALISI SETTIMANALE SCARICHI 1A, 1B, 1C, 1D PER LA DETERMINAZIONE DEI PARAMETRI SELENIO E VANADIO	3
4	SUPERAMENTI VLE SCARICHI IDRICI E CAMPIONAMENTO SETTIMANALE SELENIO E VANADIO PRIMA DEL NUOVO TAS	4

ALLEGATI

Allegato A "Relazione tecnica sui superamenti VLE camino 18/19 e 25"

Allegato B "Relazione tecnica su adeguamento SME"

Allegato C "Analisi delle cause e dei superamenti dei VLE e azioni volte a minimizzare
il contenuto di Selenio e Vanadio nei reflui"

Allegato D "Relazione tecnica impianto TAS"

Il presente documento ha lo scopo di conformarsi alle prescrizioni espresse nel documento ISPRA (prot. 29499 del 14/06/2017), allegato alla diffida del MATTM (DVA-0014778 del 22/06/2017) di seguito riportate in corsivo.

1 RISPETTO VLE CAMINO 18/19, CAMINO 25

Punto a)

Nel minimo tempo tecnico possibile adottare adeguate modalità gestionali e/o impiantistiche atte a garantire il rispetto dei VLE. A tal fine il gestore dovrà trasmettere entro trenta giorni dal ricevimento della nota di diffida un rapporto contenente le contromisure individuate per tragguardare nell'immediato i limiti ai camini 18/19 e 25. .

Con riferimento al punto a si riporta nell'allegato A il rapporto richiesto.

2 ADEGUAMENTO SISTEMI DI MONITORAGGIO EMISSIONI (SME)

Punto b)

Nel minimo tempo tecnico possibile ripristinare/sostituire gli analizzatori fuori uso deputati al monitoraggio in continuo delle emissioni, trasmettendo entro 30 giorni dal ricevimento della nota di diffida un rapporto contenente le misure adottate per il buon funzionamento degli SME, con particolare riguardo agli analizzatori sopramenzionati, il misuratore portata fumi camino 18/19 e il misuratore portata fumi camino 15

Con riferimento al punto b si riporta in allegato B il rapporto richiesto.

3 FREQUENZA DI CAMPIONAMENTO E ANALISI SETTIMANALE SCARICHI 1A, 1B, 1C, 1D PER LA DETERMINAZIONE DEI PARAMETRI SELENIO E VANADIO

Punto c)

Mantenere la frequenza di campionamento ed analisi settimanale, già incrementata a seguito della diffida prot. 19894 del 28/07/2016 per gli scarichi di processo 1A, 1B, 1C, 1D, per un periodo di monitoraggio complessivo di 12 mesi, con un prelievo da eseguire in una delle giornate non festive e con rotazione della giornata di prelievo (ad esempio, se la prima settimana il prelievo è eseguito il lunedì, nella seconda settimana il martedì, comunque, in modo da coprire tutti i giorni feriali in cinque settimane) e rispettare per tutti gli scarichi di processo quanto già prescritto nell'ambito della diffida prot. 19894 del 28/07/2016 relativamente al monitoraggio in autocontrollo.

Con riferimento al punto c la scrivente comunica che ha provveduto al mantenimento della frequenza di monitoraggio settimanale agli scarichi 1A, 1B, 1C, 1D già implementata a seguito della diffida prot. 19894 del 28/07/2016.

4 SUPERAMENTI VLE SCARICHI IDRICI E CAMPIONAMENTO SETTIMANALE SELENIO E VANADIO PRIMA DEL NUOVO TAS

Punto d)

In relazione allo scarico 1A, entro 30 giorni dal ricevimento della nota di diffida, trasmettere a questo istituto un rapporto con i risultati dell'indagine sulle cause dei superamenti dei parametri selenio e vanadio allo scarico 1° e le contromisure che ha utilizzato o che adotterà. Inoltre, dovrà eliminare le possibili fonti di rilascio degli inquinanti vanadio e selenio che hanno portato al superamento del limite allo scarico 1A. Se l'origine della presenza dei 2 metalli allo scarico non fosse imputabile a cause pregresse oramai superate, nel minimo tempo tecnico possibile dovranno essere adottate adeguate modalità gestionali e/o impiantistiche atte a garantire il rispetto dei VLE

Punto e)

In relazione allo scarico 1B, nel minimo tempo tecnico possibile garantire il rispetto dei limiti allo scarico di cui alla Tabella 3 allegato V alla parte III del D. Lgs. 152/06 e di quanto prescritto dal provvedimento autorizzativo per i parametri selenio e vanadio ed effettuare un monitoraggio con frequenza settimanale della qualità del flusso con i suddetti parametri vanadio e selenio prima della sua immissione nell'impianto biologico nuovo TAS (vasca di denitrificazione BA102): a tal fine, il gestore dovrà trasmettere entro 30 giorni dal ricevimento della nota di diffida un rapporto contenente le contromisure individuate per traguardare nell'immediato i limiti per i parametri vanadio e selenio a monte dell'impianto biologico.

Con riferimento ai punti sopra citati si riporta in allegato C e D quanto richiesto.

In particolare l'allegato D riporta una relazione tecnica relativa ad un test industriale di abbattimento del Vanadio nell'impianto Nuovo TAS alle cui conclusioni si è arrivati solo dopo la visita ispettiva di maggio 2017; le basi scientifiche su cui si fonda il test eseguito sono tali da poter estendere il campo di applicazione ad altri metalli tra cui il Selenio.

Contestualmente è stato attivato il piano analitico richiesto.

ALLEGATO A

Nota di risposta al punto a)

PREMESSA

Con D.M 286 del 21/12/2015 il MATTM ha definito i VLE per i camini di raffineria tra cui: camino 25 Centralizzato (cui afferiscono i fumi dei forni T1-F101 dell'impianto Topping 1 e delle caldaie B1A e B1B della CTE IS) e Camino 18/19 (Topping 2), con la ulteriore condizione di combustione a prevalenza di olio combustibile.

Il regime autorizzativo precedente prevedeva esclusivamente limiti di bolla per l'intera raffineria e non limiti per singolo camino.

I limiti emissivi, su base mensile, imposti per entrambi i camini, validi per la condizione di combustione a prevalenza di olio combustibile, sono:

- 300 mg/Nm³ di NO_x (come NO₂, su base secca ed al 3% di Ossigeno)
- 40 mg/Nm³ di Polveri (su base secca ed al 3% di Ossigeno)

AZIONI INTRAPRESE

Dal mese di gennaio 2016 sono state intraprese due azioni principali:

- 1) Attivazione del monitoraggio delle calorie da olio combustibile e delle calorie da gas combustibile al fine di rispettare la condizione di olio prevalente su tutti gli impianti di combustione interessati.
- 2) Attivazione sistema di additivazione "ACOM Activator" avente lo scopo principale di migliorare l'efficienza di combustione ed abbattere il particolato prodotto. Inoltre la riduzione del particolato avrebbe consentito la riduzione dell'eccesso d'aria necessario alla combustione con conseguente riduzione dell'emissione di NO_x.

In particolare, l'implementazione dell'additivazione con "ACOM Activator" sull'aria comburente agli impianti di combustione si è svolta secondo le fasi di seguito illustrate:

- 1) Aprile 2016: attivazione contratto di fornitura sistemi di dosaggio, additivo e controllo del dosaggio.
- 2) Luglio 2016: Montaggio ed attivazione sistema additivazione su T1-F101, CTE-B1A e CTE-B1B
- 3) Agosto/settembre 2016: condizionamento impianti di combustione (tempo necessario circa 2 mesi) additivati. Nel periodo il fattore di servizio di CTE-B1B è stato molto basso per assetto vapore in raffineria per cui il condizionamento della caldaia ha richiesto un tempo superiore ai 60 giorni dall'avviamento.
- 4) Ottobre 2016: Montaggio ed attivazione sistema di additivazione su T2-F1.
- 5) Novembre/dicembre 2016: condizionamento impianto additivato (tempo necessario circa 2 mesi).

- 6) Gennaio 2017: attivazione contratto di assistenza alla combustione con la società ACOM già fornitore di additivo e relativo sistema di dosaggio finalizzato ad individuare per ciascun impianto di combustione il migliore assetto in termini di eccesso d'aria e distribuzione combustibile tra i bruciatori attraverso la effettuazione di test a diversi assetti e relative analisi dei fumi con particolare focalizzazione sui parametri NO_x e Polveri.

Il lavoro di assistenza al settaggio della combustione ha permesso di individuare gli assetti tali da apportare i necessari miglioramenti per il rispetto dei VLE imposti.

Le principali indicazioni ricevute dai test di combustione sono state: evitare la combustione promiscua olio/gas sul singolo bruciatore; utilizzare preferibilmente i bruciatori inferiori per la combustione dell'olio ed i superiori per la combustione del gas; il valore dell'aria comburente e quindi dell'ossigeno nei fumi può essere sensibilmente ridotto rispetto ai riferimenti tecnici precedenti l'additivazione senza determinare superamenti delle polveri.

Nelle figure sotto riportate si osservano le riduzioni dei valori di NO_x ottenute in seguito alle attività effettuate sui camini 25 (Centralizzato) e 18/19 (Topping2).

Fig.1 Andamento concentrazione O_2 nei fumi Camino n. 25 (Centralizzato) nell'ultimo anno.

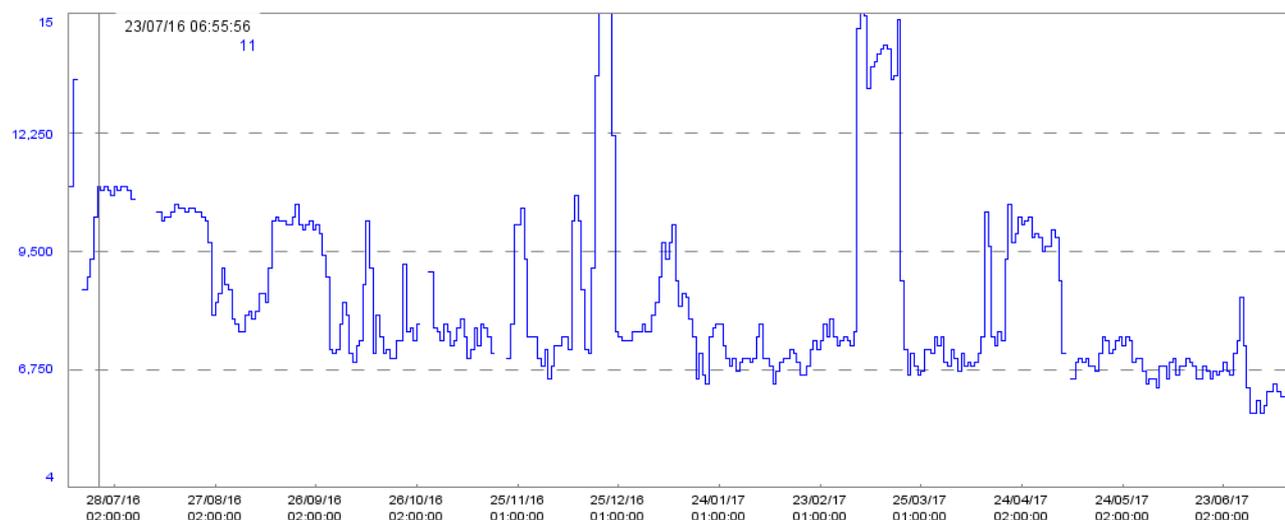


Fig.2 Andamento concentrazione NOx nei fumi Camino n. 25 (Centralizzato) nell'ultimo anno.

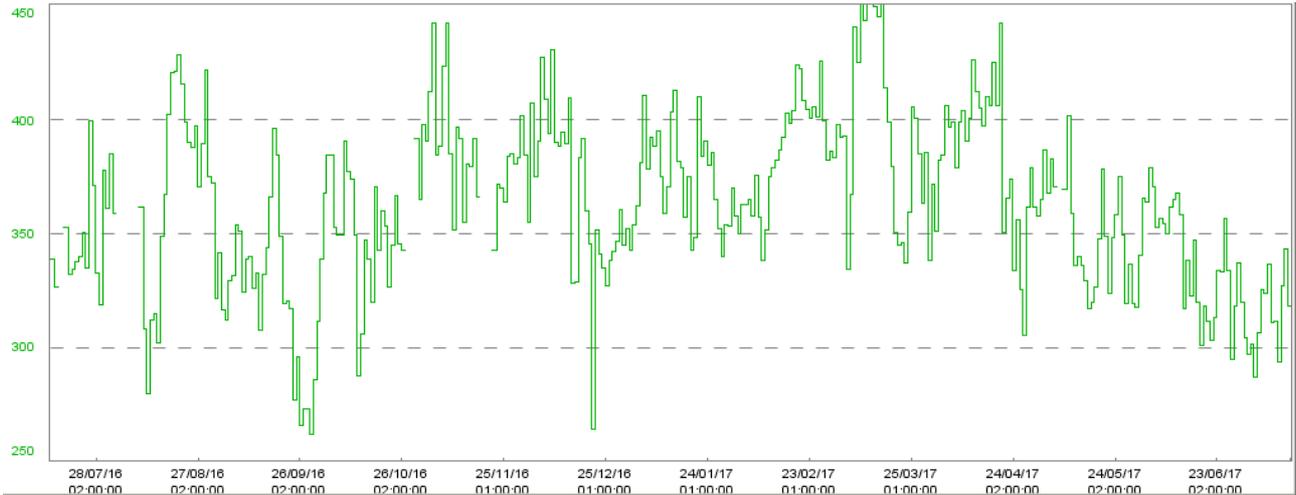


Fig. 3 Andamento concentrazione O2 nei fumi camino n. 18/19 (Topping2) nell'ultimo anno.

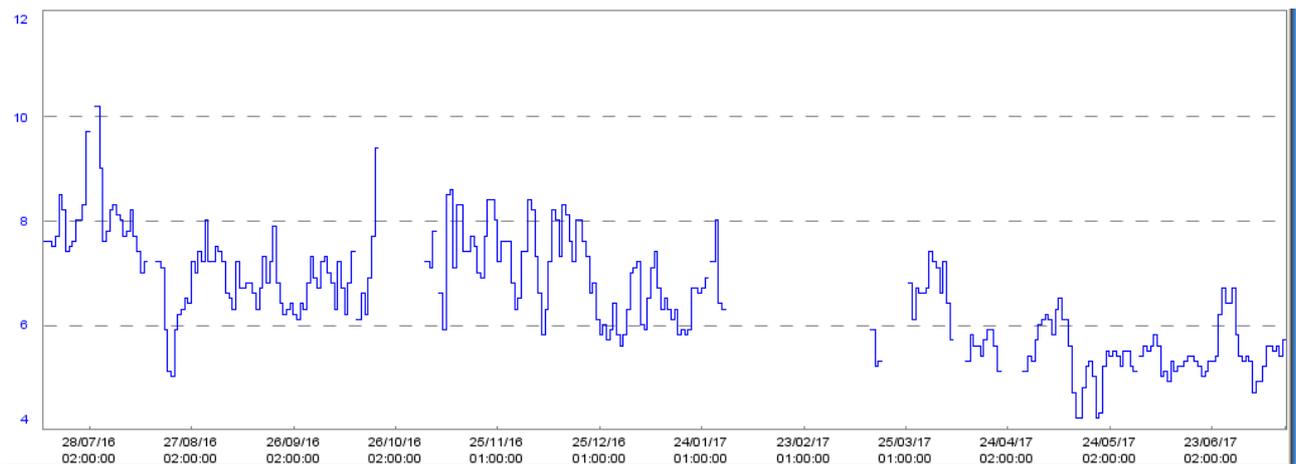
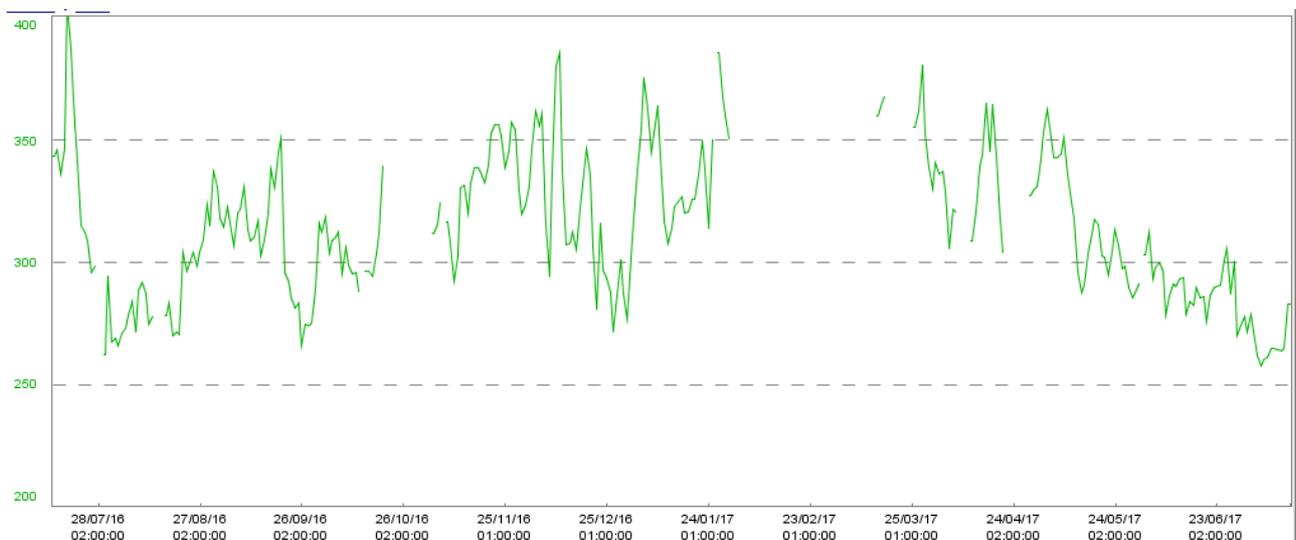


Fig. 4 Andamento concentrazione NOx nei fumi camino n. 18/19 (Topping2) nell'ultimo anno.



Si può osservare che le azioni svolte hanno avuto sinora, nel periodo in considerazione, maggiore efficacia sul camino 18/19 (Topping2).

Ciò è in larga misura imputabile a una maggiore difficoltà di ottimizzazione contemporanea degli assetti di ciascun singolo impianto convogliato sul camino 25 (Centralizzato). Infatti, sullo stesso, convergono i fumi di tre diversi dispositivi di combustione (due caldaie e un forno di processo) e le modifiche di assetto su uno di essi sono influenzate e influenzano l'assetto degli altri. A ciò va aggiunto che gli stessi assetti vengono influenzati dalla disponibilità di gas di raffineria che varia in funzione della temperatura ambiente (notte/giorno) e dei cambi di assetto sugli impianti produttori.

Per quanto attiene infine ai superamenti del VLE delle polveri si evidenzia che essi sono dovuti a parametri calcolati sulla base di un algoritmo (EMEP/EEA emission inventory guidebook 2009) che non tiene in considerazione l'implementazione dell'additivazione; pertanto, non sono rappresentativi della situazione reale in quanto sovrastimano i valori di polveri effettivamente emesse, come anche evidenziato dalle misure discontinue e dalle prime misure rilevate sullo SME del camino 25 a valle del ripristino strumentale.

ALLEGATO B

Nota di risposta al punto b)

INDICE

1	PREMESSA	3
2	SME CAMINO 25	3
	<i>ANOMALIE RILEVATE</i>	3
	<i>RISOLUZIONE DELLE ANOMALIE</i>	3
	<i>CRITICITÀ RISCONTRATE</i>	3
	<i>AZIONI DI MIGLIORAMENTO</i>	4
3	SME CAMINO 18/19	4
	<i>PORTATA FUMI</i>	4
	<i>ANOMALIE RILEVATE</i>	4
	<i>RISOLUZIONE DELLE ANOMALIE</i>	4
	<i>CRITICITÀ RISCONTRATE</i>	5
	<i>AZIONI DI MIGLIORAMENTO</i>	5
	<i>TOC</i>	5
	<i>ANOMALIE RILEVATE</i>	5
	<i>RISOLUZIONE DELLE ANOMALIE</i>	5
	<i>CRITICITÀ RISCONTRATE</i>	5
	<i>AZIONI DI MIGLIORAMENTO</i>	6
4	SME CAMINO 15	6
	<i>ANOMALIA RILEVATA</i>	6
	<i>RISOLUZIONE DELLE ANOMALIE</i>	6
	<i>CRITICITÀ RISCONTRATE</i>	6
	<i>AZIONI DI MIGLIORAMENTO</i>	7

1 PREMESSA

Nella presente relazione si descrivono le azioni di miglioramento intraprese atte al buon funzionamento degli SME, con particolare riguardo al misuratore della portata fumi del camino 18/19 e del camino 15.

2 SME CAMINO 25

Lo SME del camino 25 è costituito da due cabine di analisi, dove alloggia parte della strumentazione di controllo e da una serie di strumenti installati direttamente sul camino a quota 80 metri.

Nella prima cabina è presente la strumentazione adibita alla misura di CO, NO, SO₂ e O₂ secco; nella seconda cabina sono installati gli analizzatori per H₂S e COT. Completano lo SME, i trasmettitori di portata, pressione e temperatura, unitamente agli analizzatori di ossigeno umido e polveri che sono installati in situ.

ANOMALIE RILEVATE

La scarsa affidabilità dello strumento di misura delle polveri rilevata a marzo 2016 ha determinato la sua messa fuori servizio.

RISOLUZIONE DELLE ANOMALIE

A seguito della messa fuori servizio si è proceduto alla sostituzione dello strumento, avvenuta a marzo 2017; a seguito delle prove di QAL2 è stata ripristinata la funzionalità dello strumento in data 01/07/2017.

CRITICITÀ RISCONTRATE

I tempi di installazione e di messa in servizio dello strumento sono stati influenzati dalla difficoltà all'accesso in quota a 80 metri in quanto regolamentato da apposita istruzione operativa che ne consente l'accesso in sicurezza solo in presenza di precise condizioni meteo.

L'accesso alla strumentazione in quota è consentito solo tramite una scala esterna alla marinara. Vista la posizione del camino 25, centrale rispetto agli impianti di raffineria, è difficoltoso l'accesso e soprattutto la permanenza alla quota ove è installata la strumentazione. Si registrano infatti problematiche di sicurezza nell'accedere e nel permanere nel ballatoio a 80 metri in caso di:

- rovesci d'acqua

- venti prevalenti nel sito
- fumi provenienti dagli impianti adiacenti.

AZIONI DI MIGLIORAMENTO

Le difficoltà nel far fronte tempestivamente alle problematiche sull'opacimetro saranno superate con una serie di azioni da eseguirsi per migliorare l'accesso al punto di installazione della strumentazione.

Nello specifico:

- a. Verifica di fattibilità ripristino carroponete per trasferimento materiali ed attrezzature in quota;
- b. Verifica della fattibilità di adeguamento del carroponete al trasporto di persone per consentire una maggiore frequenza di intervento;

Per evitare lunghi disservizi delle misure, si procederà con l'acquisto e l'utilizzo di appositi "muletti" della strumentazione installata.

3 SME CAMINO 18/19

Lo SME dei camini 18/19 è costituito da una cabina di analisi, dove alloggia parte della strumentazione di controllo e da una serie di strumenti installati direttamente sul camino a quota 24 metri.

Nella cabina, è presente la strumentazione adibita alla misura di CO, NO, SO₂, O₂ secco, H₂S e COT. Completano lo SME, i trasmettitori di portata, pressione e temperatura, unitamente agli analizzatori di ossigeno umido e polveri che sono installati in situ.

PORTATA FUMI

ANOMALIE RILEVATE

Dalle verifiche eseguite a seguito della messa fuori servizio dello strumento è stato riscontrato un foro sulla sonda ANNUBAR. A fronte di una prima riparazione, la misura dello strumento è risultata ancora non attendibile. In seguito ad ulteriori verifiche e azioni, di seguito dettagliate, è stata ripristinata la funzionalità dello strumento in data 18/07/2017.

RISOLUZIONE DELLE ANOMALIE

- Sostituita misuratore di DP
- Eseguita estrazione e accurata pulizia della sonda

CRITICITÀ RISCONTRATE

- Il valore della misura di portata, nonostante la strumentazione non presentasse anomalie evidenti, è sempre risultato più basso di quello atteso sulla base di analisi di processo.
- L'analisi degli interventi manutentivi ha evidenziato uno sporco eccessivo dei filtri e delle sonde di prelievo.
- la bassa portata dell'aria strumenti non consente una adeguata pulizia contro lavaggio delle sonde inserite nel camino.

AZIONI DI MIGLIORAMENTO

- Verrà incrementata la frequenza di pulizia della sonda della portata con estrazione periodica della sonda stessa.
- Verrà eseguita una verifica di fattibilità per costruzione di apposita struttura fissa per l'estrazione della sonda.
- Verrà eseguito uno studio per il potenziamento del sistema di erogazione dell'aria strumenti.
- Per evitare lunghi disservizi delle misure, si sta valutando l'acquisto e l'utilizzo di appositi "muletti" della strumentazione installata.

TOC

ANOMALIE RILEVATE

Dalle verifiche eseguite a seguito della messa fuori servizio dello strumento si è reso necessario il suo invio presso il fornitore.

RISOLUZIONE DELLE ANOMALIE

- Smontato e inviato alla casa madre per manutenzione
- Eseguite prove QAL2
- Implementata nuova retta di taratura QAL2

A seguito di quanto sopra la funzionalità dello strumento è stata ripristinata a marzo 2017

CRITICITÀ RISCONTRATE

I tempi di ripristino della funzionalità dello strumento sono stati influenzati da:

- invio dello strumento alla casa madre per manutenzione
- realizzazione delle prove di QAL2
- implementazione della nuova retta di taratura QAL2.

AZIONI DI MIGLIORAMENTO

- Per evitare lunghi disservizi delle misure, si sta valutando l'acquisto e l'utilizzo di appositi "muletti" della strumentazione installata.

4 SME CAMINO 15

Lo SME del camino 15 è costituito da una cabina di analisi, dove alloggia parte della strumentazione di controllo e da una serie di strumenti installati direttamente sul camino a quota 48 metri.

Nella cabina, è presente la strumentazione adibita alla misura di CO, NO, SO₂ e O₂ secco. Completano lo SME, i trasmettitori di portata, pressione e temperatura, unitamente agli analizzatori di ossigeno umido e polveri che sono installati in situ.

ANOMALIA RILEVATA

Dalle verifiche eseguite a eseguite della messa fuori servizio dello strumento è stato riscontrato un danneggiamento al bocchello del misuratore di portata, che influiva sulla misura.

RISOLUZIONE DELLE ANOMALIE

- Eseguiti controlli manutentivi che hanno permesso di individuare un foro, di non facile identificazione, sul bocchello della sonda
- Realizzazione di apposito e complesso ponteggio per l'esecuzione delle operazioni di estrazione/manutenzione della sonda
- Realizzazione struttura provvisoria per la manutenzione della strumentazione
- Riparazione foro bocchello.

A fronte delle attività manutentive sopra riportate lo strumento è rientrato in servizio in data 30 Giugno 2017.

CRITICITÀ RISCOstrate

Per risolvere l'anomalia si è resa necessaria l'estrazione della sonda stessa inserita nel camino; l'attività ha presentato notevoli difficoltà dovute alla mancanza di apposito piano o struttura idonea. Per ovviare al problema è stato realizzato un apposito ponteggio.

AZIONI DI MIGLIORAMENTO

- Verrà incrementata la frequenza di verifica integrità dei bocchelli della strumentazione installata a camino
- Verrà eseguita una verifica di fattibilità per costruzione di apposita struttura fissa per l'estrazione della sonda
- Per evitare lunghi disservizi delle misure, si sta valutando l'acquisto e l'utilizzo di appositi "muletti" della strumentazione installata.

ALLEGATO C

Nota di risposta ai punti d) e)

Analisi delle cause e dei superamenti dei VLE e azioni volte a minimizzare il contenuto di Selenio nei reflui

Al fine di una rappresentazione completa dell'indagine condotta sulle cause del superamento del parametro Selenio e dei risultati raggiunti attraverso le contromisure utilizzate, nonché delle ulteriori misure che verranno adottate, la trattazione del tema viene affrontata attraverso la seguente sequenza temporale.

Giugno 2016

A seguito del valore di Selenio riscontrato nello scarico di processo 1B da ARPAS nel corso del controllo ordinario di Giugno 2016, con l'obiettivo di sviluppare una maggiore capacità di prevenzione di eventuali anomalie dell'impianto, sono stati condotti approfondimenti sulle cause e sulle azioni correttive necessarie e attivati controlli settimanali su tutti gli scarichi di processo 1A, 1B, 1C e 1D per i parametri Selenio e Vanadio.

Settembre 2016 - Aprile 2017

Una delle cause ipotizzabili è riconducibile al contenuto di Selenio nei grezzi processati. Infatti, una delle esigenze della raffineria Sarlux, sviluppatasi negli ultimi anni, è quella di dover trattare nei propri impianti una quantità e qualità di grezzi diversa da quella storicamente trattata e questo può aumentare la possibilità che alcuni carichi possano contenere tenori di Selenio particolarmente elevati.

Nell'ambito delle verifiche effettuate, è stata posta attenzione alle prestazioni dell'impianto Demi Water Stripper. L'impianto Demi Water Stripper (in seguito DWS) è stato costruito e messo in esercizio allo scopo di riutilizzare nei processi produttivi fino a 160 m³/h di acque di processo altrimenti destinate all'invio a trattamento di depurazione. Così facendo, tale impianto, permette di conseguire una riduzione significativa nel consumo della risorsa idrica in termini di acqua grezza.

Nel momento in cui le acque in uscita dall'impianto DWS non sono riutilizzabili nei processi produttivi, vengono avviate al trattamento di depurazione.

Nel corso dell'esercizio del DWS è risultato evidente il suo effetto sulla riduzione di COD e metalli (tra cui Selenio) nelle acque trattate. In tutto il periodo in considerazione si è pertanto proceduto a far trattare il maggior quantitativo possibile di acque di processo all'interno di tale impianto. In tale lasso di tempo il valore dei campioni mensili/settimanali è stato sempre al di sotto dei valori limite di emissione.

Maggio 2017

Alla luce di quanto sopra descritto, si ipotizza ancora che le cause dei superamenti rilevati nel mese di Maggio 2017 possano essere attribuibili ad una presenza in carica impianti di valori di Selenio particolarmente elevati, su uno o più grezzi che, al momento, non è stato possibile identificare, ed una contemporanea limitazione della capacità dell'impianto DWS (circa 100 m³/h trattati contro 160 m³/h attesi) in seguito ad una anomalia sulle resine dovuta ad alta pressione differenziale nei letti di resine a scambio ionico.

Sono pertanto in fase di implementazione interventi di miglioramento tecnologico e di manutenzione routinaria allo scopo di portarne il fattore di servizio dalle attuali 8000 ore/anno ad un valore più possibile prossimo a 8760 ore/anno, permettendo così alla raffineria di mantenere con costanza un tenore di Selenio nelle acque di scarico sempre ampiamente al di sotto dei valori limite di emissione autorizzati, anche nell'ipotesi di valori di Selenio particolarmente elevati nei grezzi processati.

Le resine scambiatrici sono al momento in fase di lavaggio per rimuovere l'anomalia.

Azioni correttive a breve termine

Si è proceduto con il ripristino della piena capacità dell'impianto DWS mediante il lavaggio delle resine a scambio ionico. Durante questo periodo, l'eccedenza di acque rispetto alla capacità è stata inviata a temporaneo stoccaggio su serbatoio dedicato, in attesa di poterla processare all'interno del DWS.

Azioni correttive strutturali

Studio per incremento fattore di servizio impianto DWS.

Analisi delle cause e dei superamenti dei VLE e azioni volte a minimizzare il contenuto di Vanadio nei reflui

Al fine di una rappresentazione completa dell'indagine condotta sulle cause del superamento del parametro Vanadio e dei risultati raggiunti attraverso le contromisure utilizzate, nonché delle ulteriori misure che verranno adottate, la trattazione del tema viene affrontata attraverso la seguente sequenza temporale.

Giugno 2016

A seguito del valore di Vanadio riscontrato nello scarico di processo 1B da ARPAS nel corso del controllo ordinario di Giugno 2016, con l'obiettivo di sviluppare una maggiore capacità di intercettazione di eventuali anomalie dell'impianto, si sono intensificati i controlli routinari, sull'unità 320 di abbattimento solidi su acque grigie provenienti dall'impianto IGCC ed in particolare:

- controllo del pH necessario alla corretta precipitazione dei solidi
- controllo del dosaggio dell'agente flocculante Solfato ferroso
- controllo nel dosaggio dell'agente flocculante polimerico
- controllo dei livelli di fango nel sedimentatore 320-S01

Sempre a seguito del riscontro suddetto, sono stati inoltre attivati i controlli settimanali su tutti gli scarichi di processo 1A, 1B, 1C e 1D per i parametri Selenio e Vanadio.

Gennaio - Aprile 2017

A seguito della rilevazione di alcuni valori di Vanadio superiori alla soglia di prudenza (>80% del limite allo scarico) riscontrati durante gli autocontrolli settimanali, si sono intraprese ulteriori attività allo scopo di mantenere il valore del parametro misurato costantemente al di sotto anche del limite di prudenza:

- pulizia straordinaria aste e pozzetti fognari unità 300 impianto IGCC dalla eventuale soot presente.
- pulizia aggiuntiva vasca sump unità 300 al fine di garantire il volume utile al normale funzionamento.
- pulizia aggiuntiva retention pit unità 320 dal filter cake al fine di garantire il volume utile al normale funzionamento.

Maggio 2017

Anche alla luce di quanto sopra descritto, si ipotizza che le cause dei superamenti rilevati nel mese di Maggio 2017 possano essere attribuibili ad un'anomalia impiantistica non intercettata in concomitanza con la fermata per manutenzione del gassificatore U301-R01.

Azioni correttive

Sono state realizzate le seguenti azioni:

- implementazione di pulizia routinaria delle aste fognarie dell'unità 300.
- montaggio pescante su troppo pieno vasca Sump unità 300 al fine di incrementare il volume utile al normale funzionamento
- montaggio pescante su troppo pieno vasca Retention pit unità 320 al fine di ridurre il rischio di stramazzo in fogna.

Sono in corso le seguenti azioni:

- studio di fattibilità installazione strumento ridondante su livello vasca Retention Pit unità 320.
- ulteriori affinamenti su check list operativa unità 320.
- studio di fattibilità installazione sistemi di controllo livello wireless su pozzetti "spia" pro controllo flusso
- studio di fattibilità automazioni sistemi di rilavorazione a serbatoi greywater 310-T01
- studio di fattibilità per inserimento guardia con resine adsorbenti su acqua da unità 320.
- Studio di fattibilità per inserimento strumentazione di controllo di processo unità 320
- Studio di fattibilità per gestione remota dosaggi chemicals di processo unità 320

ALLEGATO D

Nota di risposta al punto e)

Premessa

Si è svolto, presso l'impianto TAS, un test industriale volto a verificare la capacità di abbattimento dei metalli in particolari assetti impiantistici.

Basi tecnico-scientifiche

Recentemente sta prendendo piede l'uso di processi biologici operanti in ambiente riducente per il trattamento di metalli pesanti.

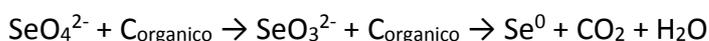
Tali sistemi sfruttano la capacità che hanno i batteri solfato-riduttori (SRB) ed alcuni ceppi di pseudomonas, in condizioni di anaerobiosi, di ossidare substrato organico e ridurre i solfati in solfuri i quali, reagendo con i metalli pesanti disciolti nelle acque reflue, vi si combinano dando origine a solfuri metallici insolubili.

Con riferimento allo schema seguente (Fig.1), in cui sono indicati i principali processi che si sviluppano in un acqua reflua al variare delle condizioni ossido-riduttive, si possono sintetizzare i seguenti tre range di potenziale di ossidoriduzione:

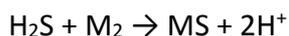
1. Per valori del potenziale di ossidoriduzione prossimi allo zero, si avrà la riduzione dei nitrati (utilizzati al posto dell'ossigeno come accettori di elettroni) ad azoto gassoso che verrà rilasciato in atmosfera:



2. Allorché i valori del potenziale di ossidoriduzione raggiungono un range moderatamente negativo i seleniati ed i seleniti tendono ad essere ridotti allo stato elementare:



3. Ulteriori riduzioni nel valore di ORP comporteranno la precipitazione di altri metalli in tracce, sotto forma di solfuri di zinco, rame, nichel e vanadio.



I metalli precipitati, sia che si tratti di selenio in forma ridotta, sia che si tratti di solfuri metallici, vengono catturati all'interno della biomassa e seguono il "percorso" dei fanghi.

Affinché possa avvenire un abbattimento dei metalli e dei seleniati occorre però che siano rispettate almeno due condizioni fondamentali nelle sezioni o vasche di denitrificazione:

- 1) il valore del potenziale di ossidoriduzione deve mantenersi costantemente al di sotto dei -250 mV

2) il tempo di residenza idraulico all'interno delle sezioni di denitrificazione non deve essere inferiore alle 3 ore

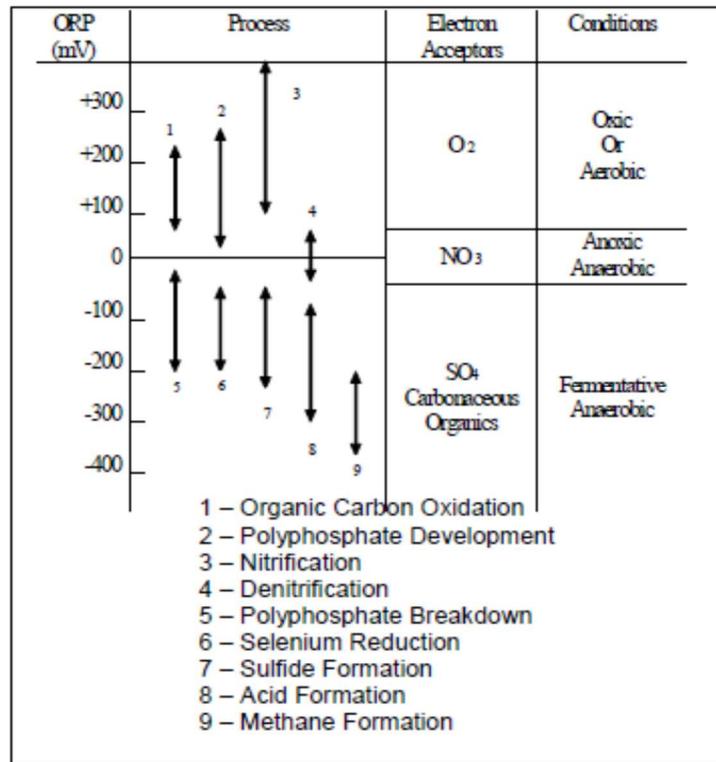


Fig.1 Principali processi che si sviluppano in un acqua reflua al variare delle condizioni ossido-riduttive

Fase sperimentale su TAS

L'impianto TAS ha a disposizione una sezione dedicata di denitrificazione pari a circa 700 m³ e riceve una portata media di 180 m³/h, con una concentrazione media dell'ammoniaca in ingresso dell'ordine di 10 ppm; con queste condizioni di carico si può eliminare il ricircolo della miscela areata senza ripercussioni significative sulla capacità di abbattimento dei composti organici. Infatti, mantenendo un tenore di ossigeno disciolto tra gli 1,5 e 2 ppm nella vasca di ossidazione/nitrificazione, l'impianto non accusa problematiche causate da processi di denitrificazione sul chiariflocculatore o significativi peggioramenti nelle rese di abbattimento dei composti organici. Fermando il ricircolo della miscela areata il potenziale di ossidoriduzione della sezione di denitrificazione subisce una rapida diminuzione, fino ad innescare l'attività solfato-riducente che non può comparire prima della completa scomparsa dei nitrati che

inibiscono tale attività. Col procedere dell'attività solfato-riducente ed il progressivo aumento della concentrazione di solfuri, si ha una rapida diminuzione del potenziale di ossidoriduzione (Plisson-Saune et al.,1996).

In queste condizioni di assetto (nessun ricircolo di miscela aerata, potenziale di ossidoriduzione mediamente inferiore ai -300mV e tempi di residenza idraulici superiori alle 3,5 h) si è effettuato un test della durata di circa due mesi, volto a verificare la capacità di abbattimento del biologico nei confronti del vanadio. I risultati hanno mostrato sperimentalmente che al diminuire del potenziale di ossidoriduzione, aumenta la resa di abbattimento del vanadio, con punte del 75 % quando il valore del potenziale di ossidoriduzione si attesta sui -500 mV. Mantenendo invece un valore del potenziale di ossidoriduzione non superiore ai -300 mV, si è ottenuto un abbattimento della concentrazione di vanadio tra ingresso ed uscita dell'ordine del 50 %.

Tuttavia, è anche emerso che valori sensibilmente inferiori ai -400 mV sono da evitarsi, in quanto in tale range si sviluppano grandi quantità di solfuri che rischiano di rivelarsi tossici per la biomassa presente a valle, nella vasca di ossidazione/nitrificazione.

E' quindi ragionevole considerare come range ottimale di lavorazione, per quanto riguarda il set del potenziale di ossidoriduzione, l'intervallo compreso tra -300 mV e -400 mV.

Si riporta nel grafico in Fig.2 un dettaglio delle corrispondenze tra la percentuale di abbattimento del vanadio ed i valori del potenziale di ossidoriduzione compresi tra -250 mV e -450 mV.

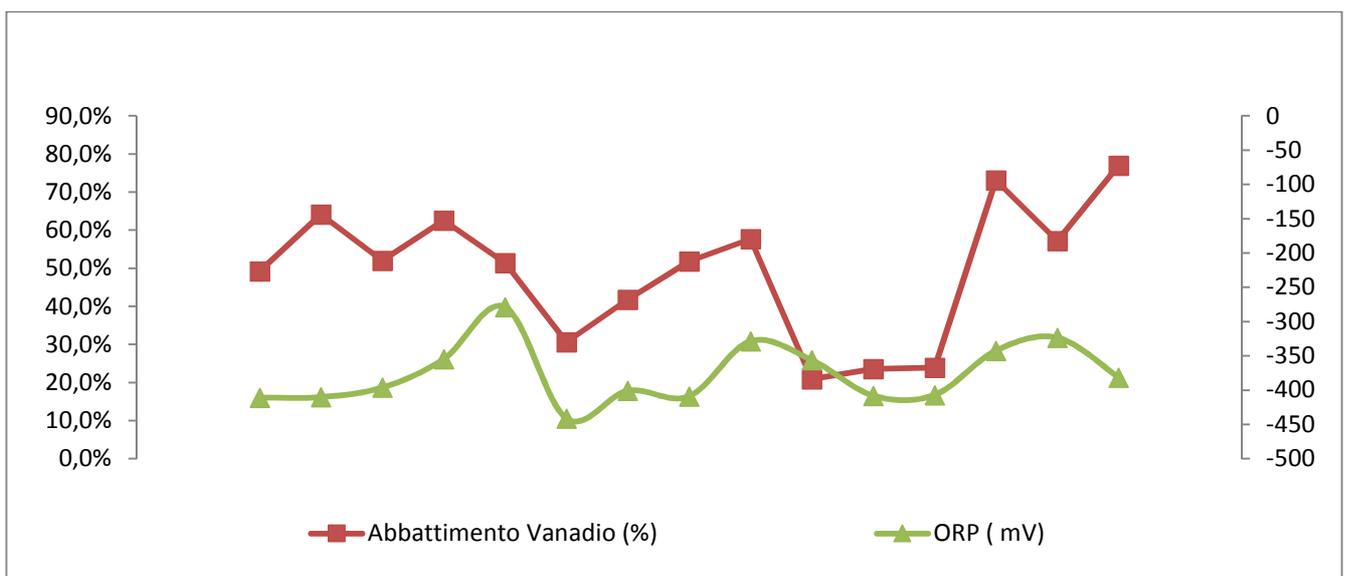


Fig.2 Abbattimento del vanadio per potenziale di ossidoriduzione nel range -250 mV ÷ -450 mV

Azioni di miglioramento

Al fine di poter realizzare in maniera sistematica l'abbattimento sperimentato, è in corso lo studio per il miglioramento dei sistemi di misura e controllo del potenziale di ossidoriduzione degli impianti TAS e Nuovo TAS.