



divisione refining & marketing

Raffineria di Livorno
Via Aurelia, 7
57017 Stagno Livorno
Tel. centralino +39 0586 948111
www.eni.it

Livorno, 15 settembre 2011

RAFLI DIR 61/204/FM



Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare – Direzione Generale Valutazioni Ambientali

E.prot DVA – 2011 – 0024000 del 22/09/2011

A: Spett.le

Istituto Superiore per la Ricerca Ambientale
Via Vitaliano Brancati, 48
00144 Roma
protocollo.ispra@ispra.legalmail.it

Spett.le

Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare
Direzione Generale per la Salvaguardia Ambientale
Via Cristoforo Colombo, 44
00147 Roma

e p.c.: Spett.le

ARPA Toscana
Via Porpora, 22
50144 Firenze

Spett.le

ARPA Toscana
Dip. Provinciale di Livorno
Via Marradi, 144
57126 Livorno



Oggetto: Raffineria ENI di Livorno – Decreto AIA - DVA-DEC-2010-0000498 del 06/08/2010 Prescrizioni in materia di emissioni non convogliate in atmosfera – Piano di monitoraggio delle emissioni odorigene

Con riferimento all'oggetto ed in particolare alle seguenti prescrizioni:

- Art. 1, c 7 "Limiti di emissione e prescrizioni per l'esercizio" decreto AIA;
- al pgf. 10.3 "Emissioni non convogliate in aria" del Parere Istruttorio;
- al pgf. 11 "Odori" del Piano di Monitoraggio e Controllo;

eni spa

Sede legale in Roma,
Piazzale Enrico Mattei, 1 - 00144 Roma
Capitale sociale Euro 4.005.358.876,00 i.v.
Registro Imprese di Roma, Codice Fiscale 00484960588
Partita IVA 00905811005, R.E.A. Roma n.756453



EMAS
GESTIONE AMBIENTALE
VERIFICATA
1-00270

Raffineria
di Livorno



si trasmette in allegato il Piano di monitoraggio delle emissioni odorigene.

Si allega fotocopia del bollettino di pagamento della tariffa prevista al punto III del DM 24/04/2008, già trasmesso in originale con ns. prot. RAFLI DIR 61/153/SV del 24/06/2011.

Distinti saluti

Eni S.p.A.
Divisione Refining & Marketing

Raffineria di Livorno

Il Direttore

(Ing. Paolo Leonardi)



**Piano di Monitoraggio delle
Emissioni Odorigene**

Preparato per:
Raffineria di Livorno
il Settembre 2011

Revisione N° 0
43986889

INDICE

Sezione	N° di Pag.
INTRODUZIONE E OBIETTIVI	1
1. CARATTERIZZAZIONE DELLE SOSTANZE ODORIGENE.....	2
1.1. Definizione di sostanza odorigena.....	2
1.2. Normativa di riferimento.....	3
1.3. Individuazione dei preparati odorigeni presenti in Raffineria.....	6
1.4. Identificazione delle classi di composti odorigeni.....	10
1.5. Identificazione delle sostanze odorigene.....	12
2. INDIVIDUAZIONE DELLE SORGENTI E DELLE OPERAZIONI POTENZIALMENTE ODORIGENE	18
2.1. Impianti di processo.....	18
2.1.1. Breve descrizione del ciclo produttivo.....	18
2.1.2. Individuazione delle sorgenti odorigene nell'ambito degli impianti di processo.....	20
2.2. Impianto di trattamento acque reflue (TAE).....	21
2.3. Serbatoi di stoccaggio.....	22
2.4. Aree di movimentazione prodotti.....	25
2.5. Sintesi dell'identificazione delle sorgenti.....	28
3. STUDIO DELLE CONDIZIONI METEOCLIMATICHE CRITICHE PER LA DIFFUSIONE DI ODORI	29
3.1. Studio dei casi di calma di vento.....	31
3.2. Studio delle direzioni dei venti.....	34
3.3. Individuazione dei recettori.....	36
4. PROGRAMMA DI MONITORAGGIO DEGLI ODORI	46
4.1. Marcia ordinaria degli impianti.....	46
4.1.1. Scheda di campionamento.....	47
4.2. Eventi straordinari.....	47
5. INTERVENTI DI MITIGAZIONE DEGLI IMPATTI OLFATTIVI	48
5.1. Sistema di Gestione Ambientale.....	48
5.2. Impianti di processo.....	49
5.2.1. Pompe e compressori.....	49
5.2.2. Spurghi di processo.....	50
5.2.3. Valvole e giunti flangiati.....	50
5.3. Impianto di trattamento acque reflue.....	50
5.3.1. Minimizzazione della produzione di reflui inviati a trattamento.....	51
5.3.2. Riduzione della contaminazione dei reflui inviati a trattamento.....	51
5.3.3. Copertura delle vasche dell'impianto TAE.....	52
5.4. Serbatoi di stoccaggio.....	52
5.5. Aree di movimentazione prodotti.....	53

INDICE

Sezione	N° di Pag.
6. BIBLIOGRAFIA	54

TABELLE

Tabella 1-1: Caratteristiche chimico-fisiche del GPL.....	7
Tabella 1-2: Caratteristiche chimico-fisiche della benzina	8
Tabella 1-3: Caratteristiche chimico-fisiche del kerosene.....	8
Tabella 1-4: Caratteristiche chimico-fisiche del furfurolo	9
Tabella 1-5: Classi di composti potenzialmente odorigeni.....	10
Tabella 1-6: Categorie di appartenenza dei composti in analisi.....	13
Tabella 1-7: Odor Index.....	15
Tabella 1-8: Indice di odore dei composti potenzialmente odorigeni	17
Tabella 2-1: Elenco serbatoi identificati come potenziali sorgenti odorigene	23
Tabella 2-2: Potenziali sorgenti odorigene	28
Tabella 3-1: Classi di stabilità atmosferica (Pasquill)	31
Tabella 3-2: Classificazione dei venti sulla base delle velocità (Beaufort).....	32
Tabella 3-3: intensità dei venti a Livorno.....	32
Tabella 3-4: Sintesi delle condizioni sottovento per i recettori	38
Tabella 4-1: Esempio di scheda di campionamento.....	47

FIGURE

Figura 1-1: Procedura di valutazione dell'Odor Index	15
Figura 3-1: Forme dei pennacchi in funzione della stabilità atmosferica	30
Figura 3-2: Suddivisione dei venti per classi di intensità.....	33
Figura 3-3: Rosa dei venti	34
Figura 3-4: Rosa dei venti sovrapposta all'orografia	35
Figura 3-5: Suddivisione percentuale delle direzioni di provenienza dei venti.....	36
Figura 3-6: Ubicazione sul territorio dei recettori sensibili.....	37
Figura 3-7: punto N. 1 – Scuola elementare, via dei Frassini (Tirrenia, Pisa)	39
Figura 3-8: punto N. 2 – Azienda Agricola Tirrenia (Via Porcari, Tirrenia, Pisa).....	40
Figura 3-9: punto N. 3 - Impianti Sportivi in Via Curiel (Stagno)	41
Figura 3-10: punto N. 4 - Scuole Medie in Via Buozzi (Stagno).....	41
Figura 3-11: punto N. 5 - Chiesa di San Luca (Stagno)	42
Figura 3-12: punto N. 5 - Scuole elementari in Via De Gasperi (Stagno)	42
Figura 3-13: punto N. 6 - Abitazioni in Via Aiaccia (Stagno);	43
Figura 3-14: punto N. 7 - Scuole elementari in Via Valenti (Livorno);.....	43
Figura 3-15: punto n. 8 - Asilo Nido in Via Santelli (Livorno);	44
Figura 3-16: punto n. 9 - ITIS Galilei in Via Galilei (Livorno).....	44
Figura 3-17: punto n. 10 – Ospedale in Viale Alfieri (Livorno)	45
Figura 3-18: punto n. 11 – Scuole elementari in Via del Mulino a Vento (Livorno).....	45

ALLEGATI

Allegato 1 – Planimetria della Raffineria di Livorno

INTRODUZIONE E OBIETTIVI

Obiettivo di questo documento è di definire il Piano di Monitoraggio delle potenziali emissioni odorigene della Raffineria di ENI S.p.A. di Livorno, in ottemperanza a una specifica prescrizione del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATTM) avanzata nell'ambito del rilascio dell'Autorizzazione Integrata ambientale (AIA) del 06/08/2010 (U.prot DVA – DEC – 2010 – 0000498 del 06/08/2010).

Le attività dalla Raffineria comprendono anche lo stabilimento GPL Nord (ex Stabilimento GPL - STAB) e lo Stabilimento di Produzione Lubrificanti di Livorno Blender Oli (ex STAP).

I due stabilimenti sono stati eserciti in maniera indipendente e autonoma rispetto alla Raffineria fino al 2007 quando, nell'ambito del processo di integrazione operativa dei propri siti industriali, l'ENI S.p.A ha disposto che gli Stabilimenti GPL Nord e STAP confluissero nella contigua Raffineria. In particolare, GPL Nord è confluito nella struttura di Raffineria nel Giugno 2007; lo Stabilimento Produzione Lubrificanti Blender Oli nell'Ottobre 2007.

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

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

Il presente documento è articolato nel seguente modo:

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

1. CARATTERIZZAZIONE DELLE SOSTANZE ODORIGENE

1.1. Definizione di sostanza odorigena

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

Le principali caratteristiche di un odore sono:

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

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

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

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

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

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

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

Il tono edonico indica la gradevolezza dell'odore.

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

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

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

1.2. Normativa di riferimento

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

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

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

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

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

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

La Parte V del D.Lgs. n. 152 del 03/04/2006 e s.m.i. detta le norme per la tutela della qualit  dell'aria ai fini della protezione della salute e dell'ambiente e riguarda tutti gli impianti che possono dare luogo ad emissioni in atmosfera. Il decreto definisce, all'articolo 268, punto 1, inquinamento atmosferico *"ogni modificazione dell'aria atmosferica, dovuta all'introduzione nella stessa di una o di pi  sostanze in quantit  e con caratteristiche tali da ledere o da costituire un pericolo per la salute umana o per la qualit  dell'ambiente oppure tali da ledere i beni materiali o compromettere gli usi legittimi dell'ambiente"*. Gli odori molesti, anche se non esplicitamente menzionati, possono essere annoverati, in base a tale definizione, tra gli agenti di inquinamento atmosferico.

Sempre la Parte V di tale D.Lgs. fissa i valori minimi di emissione di alcune specifiche sostanze e per alcune tipologie di impianti. In relazione alle sostanze odorigene, intese come insieme di diversi composti tra loro interagenti e determinanti la sensazione olfattiva, gli allegati alla Parte V del citato D.Lgs. non prevedono tuttavia limiti specifici.

La Parte IV del D.Lgs. n. 152 del 03/04/2006 e s.m.i. non riporta prescrizioni specifiche in materia di presidi di prevenzione e limiti alle emissioni di odori, ma stabilisce che le attivit  di recupero e smaltimento dei rifiuti siano condotte senza utilizzare procedimenti e metodi che possano causare inconvenienti da rumori e odori.

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

La Parte II del D.Lgs. n. 152 del 03/04/2006 e s.m.i. stabilisce che l'Autorizzazione Integrata Ambientale ha per oggetto la prevenzione e la riduzione integrate dell'inquinamento proveniente da talune specifiche attivit  e prevede misure intese a evitare, ove possibile, o a ridurre le emissioni nell'aria, nell'acqua e nel suolo, comprese le misure relative ai rifiuti, per conseguire un livello elevato di protezione dell'ambiente.

Alcuni requisiti specifici per il contenimento degli odori provenienti dagli impianti di compostaggio sono contenuti in linee guida e direttive regionali (la Regione Lombardia con la DGR n. 7-12764 del 16/04/2003 per prima ha introdotto delle indicazioni relative ai valori limite negli odori, espressi come "Unit  olfattive per metro cubo", e ai metodi di misura, limitatamente alla produzione di compost).

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

Costituisce un riferimento anche il Manuale "metodi di misura delle emissioni olfattive" 19/2003, elaborato dall'APAT, che definisce organicamente la "questione odori"

individuando le attuali metodologie di misura più affidabili ed analizzando il quadro normativo.

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

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

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

In data 3/05/2011 il TAR del Veneto ha emesso la seguente Delibera n. 741, in merito all'assenza limiti di emissione e metodi di misura delle emissioni odorigene:

"In base alla normativa vigente non è prevista la fissazione di limiti di emissione né di metodi o di parametri idonei a misurare la portata delle emissioni odorigene, perché manca allo stato la possibilità tecnica di elaborare indicatori sufficientemente validi dal punto di vista tecnico - scientifico. Per tali ragioni è possibile riferirsi alle migliori tecniche disponibili che l'art. 2, punto 7, del DPR 24 maggio 1988, n. 203, definisce come "sistema tecnologico adeguatamente verificato e sperimentato che consente il contenimento e/o la riduzione delle emissioni a livelli accettabili per la protezione della salute e dell'ambiente, sempreché l'applicazione di tali misure non comporti costi eccessivi". L'applicazione del criterio comporta che devono essere adottate tutte le tecniche e le modalità di progettazione, costruzione, manutenzione ed esercizio degli impianti più efficaci al fine di migliorare la sostenibilità ambientale dell'attività produttiva, e al fine di ottenere le massime performance ambientali esigibili, tenendo conto delle specifiche caratteristiche degli impianti e delle potenzialità economiche aziendali".

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

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

- individuazione dei preparati che possono causare odore;
- individuazione, per ogni preparato, delle classi di composti potenzialmente odorosi;

- Identificazione, per ogni famiglia di composti, delle specifiche sostanze odorigene.

1.3. Individuazione dei preparati odorigeni presenti in Raffineria

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

1. Petrolio grezzo;
2. GPL/Fuel gas;
3. Benzine;
4. Kerosene;
5. Sode esauste;
6. Acque di lavaggio;
7. Furfurolo e acque furfuroliche.

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

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

Petrolio grezzo

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

La composizione elementare dei greggi può variare tra queste percentuali:

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

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

GPL

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

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

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

Il GPL semilavorato prodotto negli impianti di raffinazione sopra citati può generalmente contenere sostanze odorigene quali mercaptani ed acido solfidrico (H₂S) che vengono rimosse durante i trattamenti di desolfurazione a cui viene sottoposto per l'ottenimento del prodotto finito.

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

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

Tabella 1-1: Caratteristiche chimico-fisiche del GPL

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

Fuel Gas

Il Fuel Gas è una miscela di idrogeno ed idrocarburi incondensabili (normalmente costituito da idrogeno, metano, etano, propano e piccole percentuali di butano) e viene prodotto dagli stessi impianti di processo. Prima di essere immesso in rete viene trattato in colonne di lavaggio amminico per rimuovere l'H₂S. Il contenuto di zolfo del Fuel Gas, generalmente dell'ordine di qualche centinaia di ppm, è pertanto molto ridotto.

Benzina

Miscela di idrocarburi avente numero di atomi di carbonio C4 - C12; essa viene prodotta direttamente dalla distillazione del greggio o da idrocarburi ottenuti da vari processi di raffinazione che danno così luogo a diversi tipi di benzine (es. virgin nafte, benzine di cracking catalitico, leggera, isomerata, alchilata, riformata alle quali si aggiungono composti come l'MTBE, l'ETBE o il butano). Le benzine semilavorate prodotta dalla distillazione del greggio può generalmente contenere sostanze odorigene quali mercaptani ed idrogeno solforato (H₂S) che vengono rimosse durante i trattamenti di desolforazione a cui viene sottoposta per l'ottenimento del prodotto finito.

Tutti i prodotti utilizzati nella fase di blending per la produzione della benzina finita sono invece praticamente privi di zolfo o di composti solforati.

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

Tabella 1-2: Caratteristiche chimico-fisiche della benzina

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

Kerosene

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

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

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

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

Tabella 1-3: Caratteristiche chimico-fisiche del kerosene

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

Sode esauste

La soda viene utilizzata in Raffineria in diversi processi (Unità Merox LPG e Trattamento Sode Esauste, Unità SCOT, Unità di Trattamento Acque Acide SWS etc.).

La soda esausta viene prodotta principalmente presso l'unità Merox, progettata per la desolforazione del GPL proveniente dalla distillazione atmosferica.

L'unità Merox comprende due colonne di prelavaggio con soda a 10°Bè e una successiva sezione di estrazione dei mercaptani con soda a 20°Bè. Le sode esauste sono ossidate previa iniezione di aria e quindi inviate ad un separatore dei disolfuri formatisi, i cui off-gas vengono rilasciati in atmosfera in posizione sicura. Il fondo del separatore costituisce invece la soda rigenerata che viene ricircolata in impianto.

Acque di lavaggio

Le acque di lavaggio sono le soluzioni acquose prodotte durante il processo negli impianti dove avvengono reazioni di desolforazione o di cracking. Esse contengono generalmente H₂S, ammoniaca (NH₃) ed idrocarburi. Al fine di ridurre il contenuto prima del loro invio all'impianto di trattamento acque reflue, la Raffineria di Livorno sottopone tali acque ad un pre-trattamento di degassaggio negli impianti di Sour Water Stripping (SWS).

Furfurolo

Il furfurolo (o 2-furaldeide, o furforaldeide) è un liquido di aspetto limpido e dal colore giallognolo, contraddistinto da un particolare odore di mandorle. È utilizzato come solvente nella raffinazione degli oli lubrificanti. È un composto organico derivato da prodotti agricoli come il mais, l'avena, la crusca e la segatura.

Il furfurolo è presente nelle apparecchiature di processo degli impianti FT1- e FT-2 e stoccato nel serbatoio TK-701 come hold-up di prodotto fresco/interscambio con impianti.

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

Tabella 1-4: Caratteristiche chimico-fisiche del furfurolo

Caratteristica	Descrizione
Aspetto	Liquido limpido (ASTM D 4176/1).
Odore	Di mandorle, pungente
Tensione di vapore	0,13 max kPa (20°C)

1.4. Identificazione delle classi di composti odorigeni

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

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

Tabella 1-5: Classi di composti potenzialmente odorigeni

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

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

Composti Organici Volatili (COV)

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

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

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

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

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

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

Idrogeno solforato (H₂S)

L'idrogeno solforato (H₂S) è un composto volatile che, nel normale ciclo di lavorazione di Raffineria, viene principalmente prodotto durante i processi di idrogenazione e desolforazione dei composti solforati (mercaptani, tiofeni, etc) presenti nelle varie frazioni del grezzo.

L'H₂S viene tuttavia anche prodotto in condizioni anaerobiche (impianti di trattamento acque reflue, reti fognarie, etc) attraverso diversi processi. La sua produzione deriva primariamente dalla scissione di aminoacidi solforati come metionina e cistina. Molti batteri, come E. Coli, possono metabolizzarli, producendo H₂S come sottoprodotto. Un'altra via semplice di produzione dell'H₂S consiste nella combinazione di carbonati e solfati. L'H₂S può quindi rappresentare un indicatore di condizioni strettamente anaerobiche.

I composti dello zolfo comprendono sia composti inorganici (come H₂S e SO₂), sia composti organici volatili con almeno un gruppo -SH (organo solfuri).

L'H₂S è uno dei principali composti odoranti, caratterizzato dal tipico odore di uova marce. Tale odore è rilevabile a bassissime concentrazioni; a concentrazioni elevate l'acido solfidrico diventa invece inodore ed è fortemente tossico.

Mercaptani (RSH)

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

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

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

Il mercaptano più importante è il metilmercaptano (metantiolo).

Ammoniaca (NH₃)

L'ammoniaca anidra, composto inorganico dell'azoto, è un gas incolore, caratterizzato da una soglia olfattiva bassa. L'NH₃ si avverte nell'aria in concentrazioni di parti per milione.

L'NH₃ si può trovare allo stato liquido in quanto è fortemente igroscopica. Quando viene a contatto con l'acqua si trasforma in NH₄ OH.

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

L'NH₃ viene inoltre prodotta in condizioni anaerobiche dalla scissione degli aminoacidi in condizioni anaerobiche da parte di numerosi batteri, tra cui il comune E. Coli. Le ammine si formano generalmente a valori di pH bassi durante le fermentazioni anaerobiche (sezioni biologiche di impianti di trattamento acque reflue).

1.5. Identificazione delle sostanze odorigene

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

La seguente Tabella riporta le singole sostanze indicate nelle Linee Guida, suddivise in funzione della classe di appartenenza (COV e Mercaptani). Ai composti indicati in tabella si aggiunge l'idrogeno solforato (H₂S) e l'ammoniaca (NH₃).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

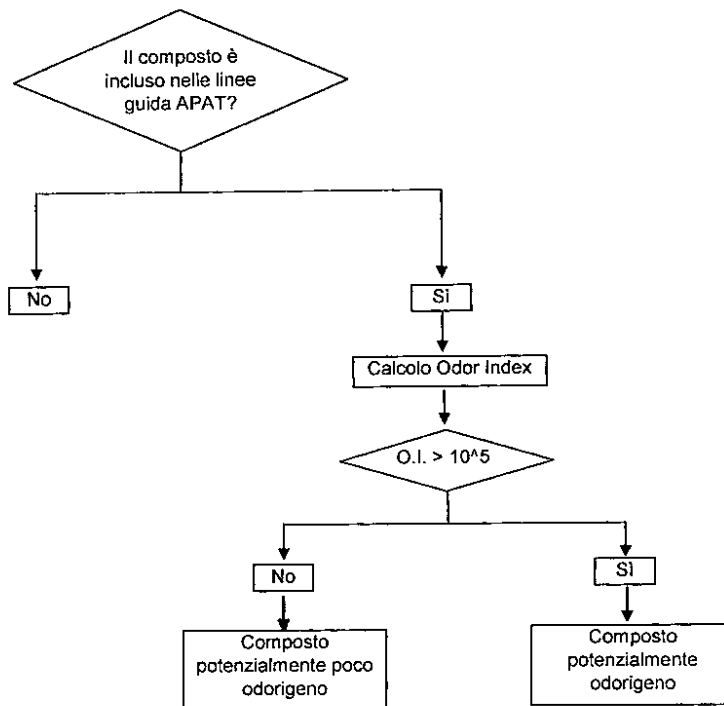


Figura 1-1: Procedura di valutazione dell'Odor Index

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

Tabella 1-7: Odor Index

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

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

¹ Soglia di riferimento: concentrazione di irritazione.

Composto	Categoria	Formula	Odor Index		
			Basso O.I. < 10 ⁴	Medio 10 ⁴ < O.I. < 10 ⁵	Elevato O.I. > 10 ⁵
Propilene	COV	C ₃ H ₆		X	
Tiofene (C2/3/4)	RSH	C ₄ H ₄ S			X
Toluene (from coke)	COV	C ₇ H ₈	X		
Toluene (Petroleum)	COV	C ₇ H ₈	X		

Secondo la definizione dell'indice di odore, i composti che risultano potenzialmente odorigeni presentano un indice superiore a 1x10⁵.

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

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

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

2. INDIVIDUAZIONE DELLE SORGENTI E DELLE OPERAZIONI POTENZIALMENTE ODORIGENE

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

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

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

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

2.1. Impianti di processo

2.1.1. Breve descrizione del ciclo produttivo

La Raffineria è un complesso industriale che ha come obiettivo la trasformazione del petrolio greggio nei diversi prodotti combustibili, carburanti e lubrificanti attualmente in commercio.

La Raffineria di Livorno è in grado di produrre a partire dalle materie prime i seguenti prodotti:

- propano e miscela GPL per autotrazione e riscaldamento;
- benzine per autotrazione;
- cariche solventi, ragia minerale (anche dearomatizzati);
- Lamium dearomatizzato;
- gasolio per autotrazione e riscaldamento;
- petrolio per combustibile avio e per riscaldamento;
- bitume per impiego stradale ed industriale, bitume modificato;

- basi lubrificanti;
- olio combustibile;
- paraffine e petrolati;
- estratti aromatici;
- zolfo liquido.

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

L'unità primaria della Raffineria consiste in una unità di Distillazione Primaria, che provvede alla separazione del grezzo nei suoi componenti base per la formulazione di carburanti e combustibili, mediante apporto di calore e sfruttamento delle diverse volatilità relative dei vari componenti la miscela di idrocarburi.

I semilavorati prodotti dalle unità di distillazione rappresentano le cariche per le unità di conversione della Raffineria, in particolare:

- la benzina pesante e la nafta prodotte nell'impianti di distillazione primaria sono inviate all'impianto di Reforming Catalitico Platformer con lo scopo di migliorare le caratteristiche "ottaniche". La sezione di reforming produce H₂ puro al 85% circa e benzina riformata;
- la benzina leggera prodotta negli impianti di distillazione è sottoposta al processo che ne migliora le caratteristiche "ottaniche" nell'impianto di Isomerizzazione TIP.

Altre unità di trattamento dei distillati medi e leggeri derivanti dalla distillazione e di preparazione basi per prodotti finiti sono i seguenti:

- unità di Desolfurazione benzine Unifing 1 e 2, che ha lo scopo di ridurre il contenuto di composti solforati nelle benzine che vengono rimossi sotto forma di idrogeno solforato per azione catalitica in ambiente ricco di H₂;
- unità di Desolfurazione HD2 HD3 dei distillati intermedi (gasoli) provenienti dall'unità primaria, mediante riduzione del tenore complessivo di zolfo, azoto e composti poliaromatici;
- unità di Desolfurazione kerosene HSW, che riduce il contenuto dei composti solforati del kerosene che vengono rimossi sotto forma di idrogeno solforato, formatosi nel reattore per azione catalitica in ambiente ricco di idrogeno;
- unità di Dearomatizzazione DEA, con lo scopo di migliorare la qualità di alcuni prodotti, Virgin Naphta, Benzina leggera e Kerosene dall'unità di Distillazione Primaria riducendo il contenuto di aromatici per azione catalitica ricco di H₂;

- unità Merox, per la rimozione dei composti solforati dal GPL proveniente dall'unità di distillazione primaria;
- Unità di Stabilizzazione GPL, che riceve i gas provenienti dall'unità Merox, TIP, PLAT per il successivo frazionamento in etano, propano e butano.

L'idrogeno solforato e l'ammoniaca presenti nelle acque reflue (acque acide) dalle unità vengono strippati all'unità Sour Water Stripper.

Le correnti gassose ricche d'idrogeno solforato (H_2S) proveniente dagli impianti di desolforazione catalitica, così come gli stream gassosi che contengono apprezzabili quantità di H_2S vengono trattate mediante assorbimento con soluzioni amminiche per la rimozione dell' H_2S presente. L' H_2S viene successivamente recuperato, con rigenerazione della soluzione amminica, ed inviato ad un impianto di Recupero Zolfo che converte l'idrogeno solforato in zolfo destinabile ad usi commerciali.

A valle degli impianti di recupero zolfo, è inserito l'impianto di trattamento dei gas di coda (SCOT), che mediante riduzione catalitica della SO_2 a H_2S (che viene successivamente assorbito mediante lavaggio amminico) permette il recupero dei composti solforati residui presenti nei gas di coda nell'impianto di recupero Zolfo, altrimenti destinati a combustione, con efficienza complessiva del sistema di recupero superiore al 99,5 %.

La Raffineria, oltre al ciclo per la produzione di carburanti, è dotata di un ciclo in grado di produrre basi lubrificanti grazie ad un sistema produttivo di tipo "Solvex".

Costituiscono il ciclo diverse unità produttive che operano i seguenti trattamenti:

- Frazionamento (impianto Vacuum VPS e Deasphalting PDA);
- De-Aromatizzazione (impianti Furfurolo FT 1 e FT 2);
- De-Paraffinazione (impianti MEK 1 e MEK 2);
- Finishing catalitico in ambiente ricco di H_2 (impianti HF 2 e HF 3);
- Trattamento paraffine (impianto Wax Vacuum);

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

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

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

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

2.2. Impianto di trattamento acque reflue (TAE)

La Raffineria dispone di un impianto di Trattamento Acque Effluenti, denominato "TAE", che riceve tutte le acque di Raffineria collettate mediante i seguenti collettori principali:

- Collettore Carburanti: comprende gli impianti carburanti, le pensiline di carico, la Centrale Termoelettrica (EniPower), la sala A, la sala K ed il parco serbatoi lato mare e di "Paduletta";
- Collettore Lubrificanti: comprende gli impianti lubrificanti con i loro serbatoi di competenza, l'infustaggio oli con i suoi serbatoi;
- Collettore Acque Acide: in passato raccoglieva tutti gli scarichi contenenti acque acide di processo provenienti dagli impianti carburanti e lubrificanti. Attualmente questi scarichi (ad eccezione, al momento, di quelli provenienti dall'Unità di WaxVacuum) sono pre-trattati allo stripper acque acide (SWS) e solo in seguito inviati al collettore;
- Collettore TAE: comprende gli impianti di trattamento acque effluenti ed affluenti.

Il TAE tratta inoltre le acque meteoriche e civili provenienti dallo stabilimento Enipower, sito all'interno del perimetro di stabilimento.

Relativamente alla tipologia costruttiva delle fognature di Raffineria, sostanzialmente sono presenti:

- Fognatura meteo-oleosa, realizzata in acciaio al carbonio all'interno delle aree impiantistiche e nei bacini dei serbatoi, in calcestruzzo o cemento negli off-sites e nelle linee meteoriche;
- Fognatura acque acide realizzata in PVC.

L'impianto TAE ha una capacità massima continua di oltre 1000 m³/h ed è costituito dalle seguenti sezioni:

- Stoccaggio temporaneo nei serbatoi di accumulo TK1, TK2 e S100;
- Separazione a gravità (due separatori tipo API MS1 A/B);
- Flocculazione (flocculatore S16);

- Flottazione (flottatori MS2, Wemco 80 e Wemco 90);
- Ossidazione biologica (bacino di aerazione MS3A) e chiarificazione/sedimentazione (sedimentatore MS3B);
- Linea trattamento fanghi: ispessimento (ispessitore MS4), centrifugazione e inertizzazione.

La linea di destinazione finale del flusso idrico trattato si diversifica in:

- Integrazione acqua industriale (con successivo processo di filtrazione, per invio alle torri di raffreddamento);
- Servizi impianto biologico;
- Smaltimento definitivo in Fosso Acque Chiare (scarico autorizzato).

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

- Vasche di sollevamento;
- Trattamento fisico-chimico;
- Trattamento biologico;
- Trattamento fanghi.

2.3. Serbatoi di stoccaggio

La Raffineria, compreso GPL Nord, Blender Oli e le Darsene Petroli ed Ugione, è dotata di un parco serbatoi comprendente circa 500 serbatoi e polmoni vari fuori terra utilizzati per lo stoccaggio di prodotti idrocarburici, per una capacità complessiva di circa 1,8 milioni di m³.

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

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

Preparato	ID Serbatoio
Greggio	104
	105
	121
	135
	136
	137
GPL	87
	88
	89
	90
	91
	138
	139
	140
	141
	142
	143
	144
	145
Benzine	3
	4
	63
	65
	66
	107
	108
111	

Preparato	ID Serbatoio
	112
	126
	127
	128
	129
	130
	131
	132
	153
	154
	157
	501
	502
	504
	509
	510
Kerosene	38
	39
	79
	96
	106
	111
	113
	117
	128
	156
	387 (D.P.)
400	
Acque reflue e di lavaggio	TK-1

Preparato	ID Serbatoio
	TK-2
	100
	9 (acque furfuroliche)
	229 (acque furfuroliche)
	193 (D.U.)
	196 (D.U.)
	1001 (D.U.)
	382 (D.P.)
	383 (D.P.)
	385 (D.P.)
	386 (D.P.)
Sode esauste	V109
Furfurolo	TK-701

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

Le sedi di tale fenomeno sono:

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

2.4. Aree di movimentazione prodotti

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

Oleodotti e pontili

Per la movimentazione di prodotti via mare la Raffineria è collegata tramite oleodotti, ai terminali marittimi della Darsena Petroli (pontili 10 e 11), situata nell'area portuale di Livorno a ridosso della diga del Marzocco, e della Darsena Ugione (pontile 36A), ubicata sul canale industriale.

Il GPL Nord è collegato poi alla Darsena Petroli (pontile 13) tramite darsa

Il collegamento tra Raffineria e Darsena Petroli è realizzato mediante 6 oleodotti, lunghi ca. 6,5 km; ulteriori 4 oleodotti lunghi ca. 2,5 km collegano la Raffineria alla Darsena Ugione. Le attività di movimentazione via mare avvengono in ottemperanza alle disposizioni del "Regolamento della Capitaneria di Porto" per l'accesso ai pontili. Il pontile 10 in Darsena Petroli è dotato del maggior pescaggio (attualmente può accogliere navi di lunghezza massima fino a 300 m e con pescaggio massimo di 11,35 m) ed è utilizzato per il carico/scarica di greggio, gasoli, benzine e petroli. Il pontile 11 in Darsena Petroli è utilizzato per la ricezione e scarico di olio combustibile, benzine, petroli e gasoli e lubrificanti.

Il pontile 36A in Darsena Ugione è utilizzato per la movimentazione di vari prodotti petroliferi quali MTBE, Ragia, Biodiesel, benzine, gasoli, petroli e basi LUBE.

La movimentazione e la distribuzione dei prodotti finiti prevedono, oltre alla spedizione via navi cisterna, autobotti e ferrocisterne, il collegamento della Raffineria con altre strutture ENI R&M (deposito di Calenzano/Firenze), con 2 depositi di operatori terzi (Toscopetrol e Costieri D'Alesio) e con la centrale termoelettrica di Livorno.

Sono presenti in Raffineria i terminali di oleodotti per:

- il trasferimento di prodotti finiti a depositi/stabilimenti Eni interni ed esterni;
- il trasferimento di prodotti finiti a depositi terzi esterni;
- la carica/scarica materie prime, prodotti finiti e semilavorati a/da navi cisterna (vd. Darsene);
- pensiline per carico estratti aromatici, paraffine e petrolati e basi Lube.

In particolare, la principale struttura per il trasferimento dei prodotti è rappresentata da 2 oleodotti, lunghi circa 90 km, che collegano la Raffineria con il Deposito Eni R&M di Calenzano (FI), permettendo il trasferimento di oltre un milione di tonnellate annue di prodotti petroliferi, in gran parte benzine e gasoli.

Sono presenti inoltre:

- un gasdotto interno che trasferisce il prodotto al GPL Nord;
- un bitumedotto, che trasferisce il prodotto all'adiacente deposito Toscopetrol. Tramite tale struttura vengono effettuati cariche via terra (ATB) e/o via mare.

Le attrezzature sono di proprietà e sono gestite dalla Società Toscopetrol, pertanto esulano dal campo di applicazione del SGA della Raffineria.

Inoltre, il GPL Nord è collegato alla Darsena Petroli (pontile 13) ed allo stabilimento Costiero Gas di Livorno tramite un gasdotto adibito alla ricezione di GPL.

Baie di carico autobotti

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

La Raffineria dispone di n. 28 pensiline di carico come di seguito strutturate:

- pensiline di carico dei prodotti carburanti su Autobotti (ATB), che constano complessivamente di 21 baie, 15 per extra rete e 6 per rete) suddivise per i singoli prodotti. Ogni baia è dotata di più bracci di carico relativi a diversi prodotti;
- 2 pensiline ATB di carico dei bitumi modificati;
- 1 pensilina ATB di carico di zolfo liquido;
- 2 pensiline per il carico di Cat Feed e per lo scarico di oli combustibili su ferrocisterne (FFCC);
- 2 pensiline di carico GPL.

In area GPL Nord sono presenti:

- 2 pensiline di carico GPL su Autobotti (ATB);
- 2 pensiline di carico GPL su ferro cisterne (FFCC).

In area Blender Oli sono presenti:

- 7 pensiline di carico basi lubrificanti, petrolati ed estratti aromatici su Autobotti (ATB);
- 2 pensiline di carico paraffine su Autobotti (ATB);
- 5 pensiline di carico miscele lubrificanti finite su Autobotti (ATB).

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

2.5. Sintesi dell'identificazione delle sorgenti

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

Tabella 2-2: Potenziali sorgenti odorigene

Potenziale sorgente	Preparato
Impianti di processo (pompe e compressori, prese campione, spurghi, valvole e giunti flangiati).	Petrolio grezzo, GPL, Fuel Gas, Benzine, Kerosene, Sode esauste, Acque di lavaggio, Acque furfuroliche.
Impianto di trattamento acque reflue (vasche di sollevamento, vasche di collettamento, separatori API, trattamento fisico-chimico, trattamento biologico, trattamento fanghi).	Petrolio grezzo, Benzine, Kerosene, Sode esauste, Acque di lavaggio, Acque furfuroliche.
Serbatoi di stoccaggio (interspazio fra le tenute del tetto galleggiante, guide di supporto del tetto, tubi di campionamento).	Petrolio grezzo, GPL, Fuel Gas, Benzine, Kerosene, Sode esauste.
Aree di movimentazione prodotti (bracci di carico).	Petrolio grezzo, GPL, Benzine, Kerosene.

La planimetria di Raffineria è riportata in Allegato 1 al presente documento.

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

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

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

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

A tale proposito, sono stati analizzati i dati rilevati dalla centralina meteorologica di proprietà della Raffineria, ubicata all'interno del perimetro d'impianto. I dati disponibili si riferiscono all'anno 2006, le misure sono effettuate ogni ora e rilevano i seguenti parametri: temperatura, umidità relativa, direzione e velocità del vento, pioggia, radiazione solare.

Non sono a disposizione serie storiche più recenti: tuttavia, una serie di dati annuali completa è rappresentativa per la caratterizzazione meteorologica del sito.

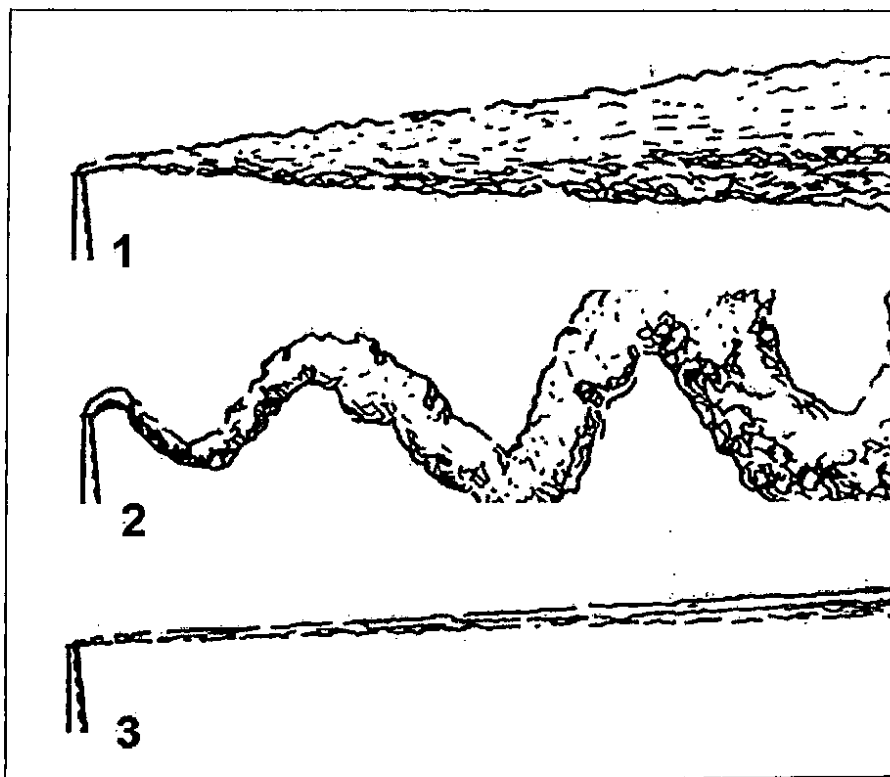
Dal punto di vista della fisica dell'atmosfera, il parametro indice della "criticità" di cui sopra è la stabilità atmosferica, ossia un modo di esprimere la turbolenza delle masse d'aria: infatti, il comportamento di un effluente e le eventuali ricadute al suolo di sostanze inquinanti variano fortemente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

Con queste terminologie si intende:

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

- **atmosfera stabile:** quando il suolo si raffredda grazie a processi radiativi, come accade in genere di notte, si osservano fenomeni di inversione termica, ossia un aumento di temperatura all'aumentare della quota. Ciò contrasta la velocità di risalita e la dispersione verticale dei pennacchi, che risultano compatti e, considerata la scarsa turbolenza che si sviluppa in queste condizioni, caratterizzati da scarso scambio di energia e quantità di moto fra gli strati. In queste condizioni, sono favoriti i processi dispersivi: le concentrazioni di inquinanti risultano elevate e ricadono a distanze generalmente elevate rispetto alla sorgente (Figura 3-1, caso 3).

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



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

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

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

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

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

Sono state pertanto considerate e studiate le seguenti condizioni critiche:

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

Le elaborazioni sono state condotte su un data set di circa 8.760 valori per ciascuna variabile meteorologica. La percentuale di dati invalidi più alta si verifica per il parametro "direzione del vento" ed è pari al 3% circa.

3.1. Studio dei casi di calma di vento

Il vento è un fenomeno naturale che consiste nel movimento quasi orizzontale di masse d'aria dovuto a differenze di pressione tra due punti dell'atmosfera. La velocità del vento,

più correttamente definita intensità, dipende dal gradiente barico, cioè dalla distanza delle isobare.

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

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

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

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

Tabella 3-3: intensità dei venti a Livorno

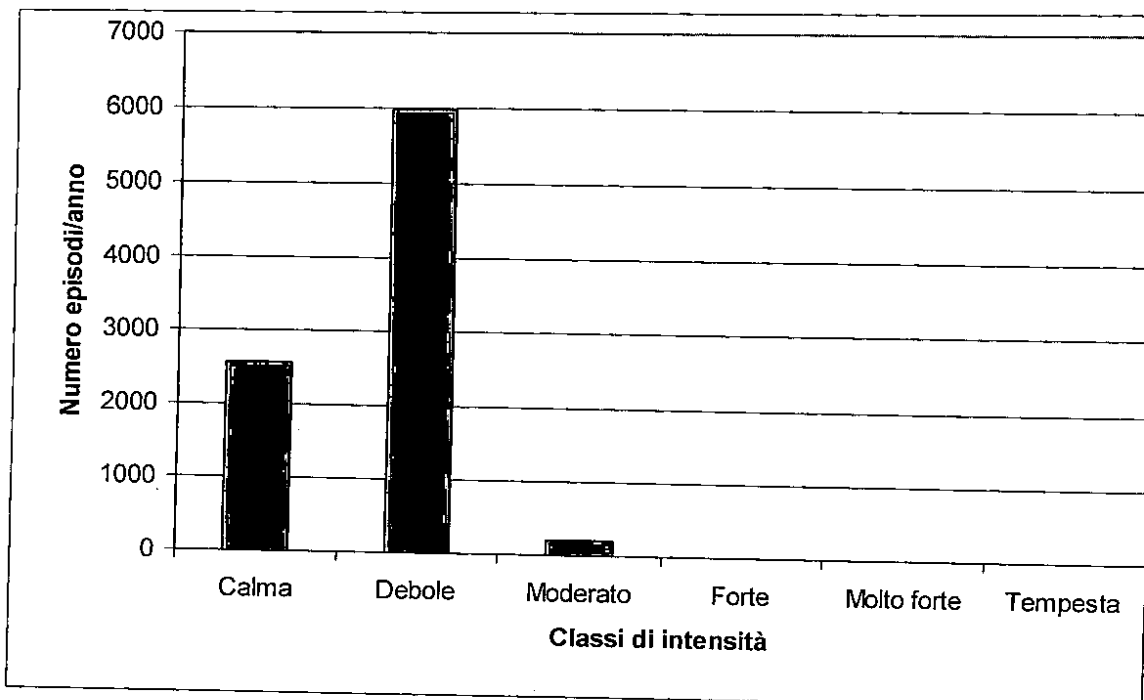
Classe	Intensità (m/s)	Numero episodi	% episodi
Calma	<0,3	67	0,77%
	0,3 - 1,5	2.507	28,64%
Debole	1,6 - 3,3	4.593	52,47%
	3,4 - 5,4	1.382	15,79%
Moderato	5,5 - 7,9	203	2,32%
	8 - 10,7	1	0,01%

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

Dall'analisi dei dati registrati si ricava che non si sono verificati venti con intensità superiore a 8,7 m/s e che il valore minimo è risultato pari a 0,07 m/s. La maggior parte dei venti presenta intensità compresa fra 1,6 e 3,3 m/s, rientrando quindi nella classe "intensità debole".

Per quanto riguarda le calme di vento, ossia tutti i venti con intensità inferiore a 1,5 m/s si è calcolato che corrispondano al 29,41% del tempo. Ciò, se si considera un periodo di un anno, corrisponde a circa 107 giorni.

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

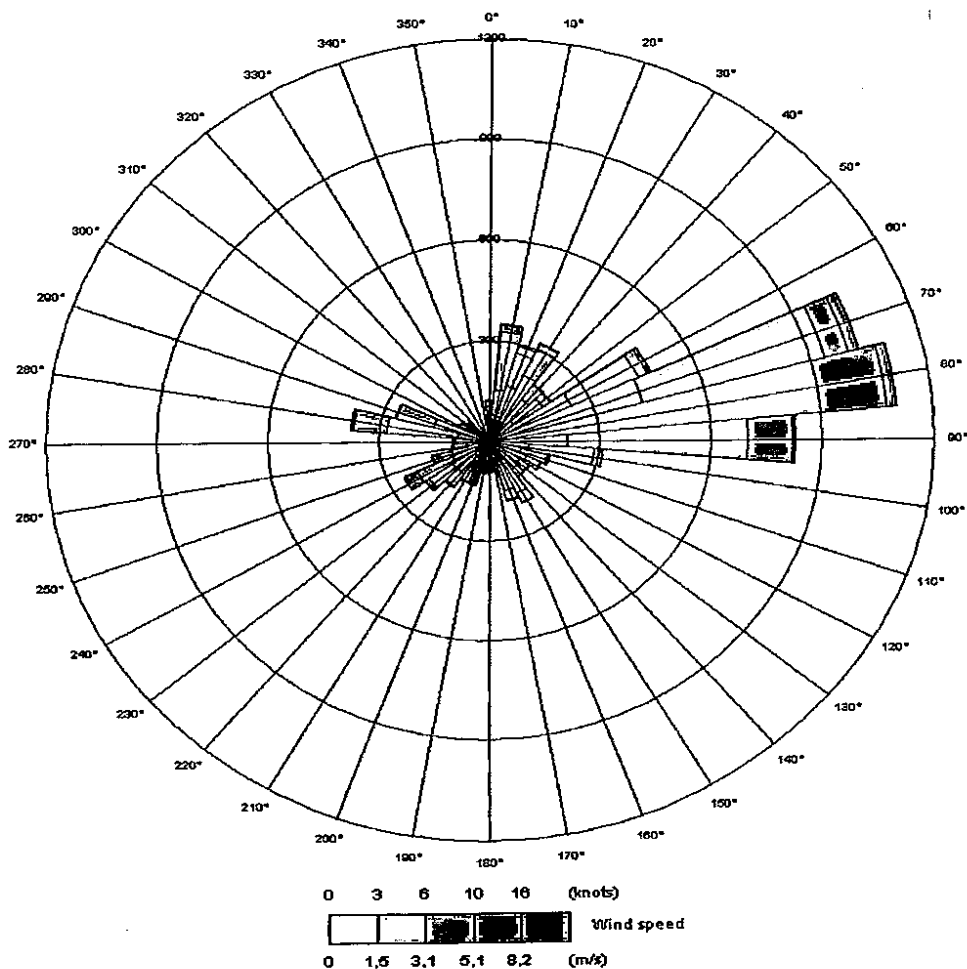


3.2. Studio delle direzioni dei venti

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

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

Figura 3-3: Rosa dei venti



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

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

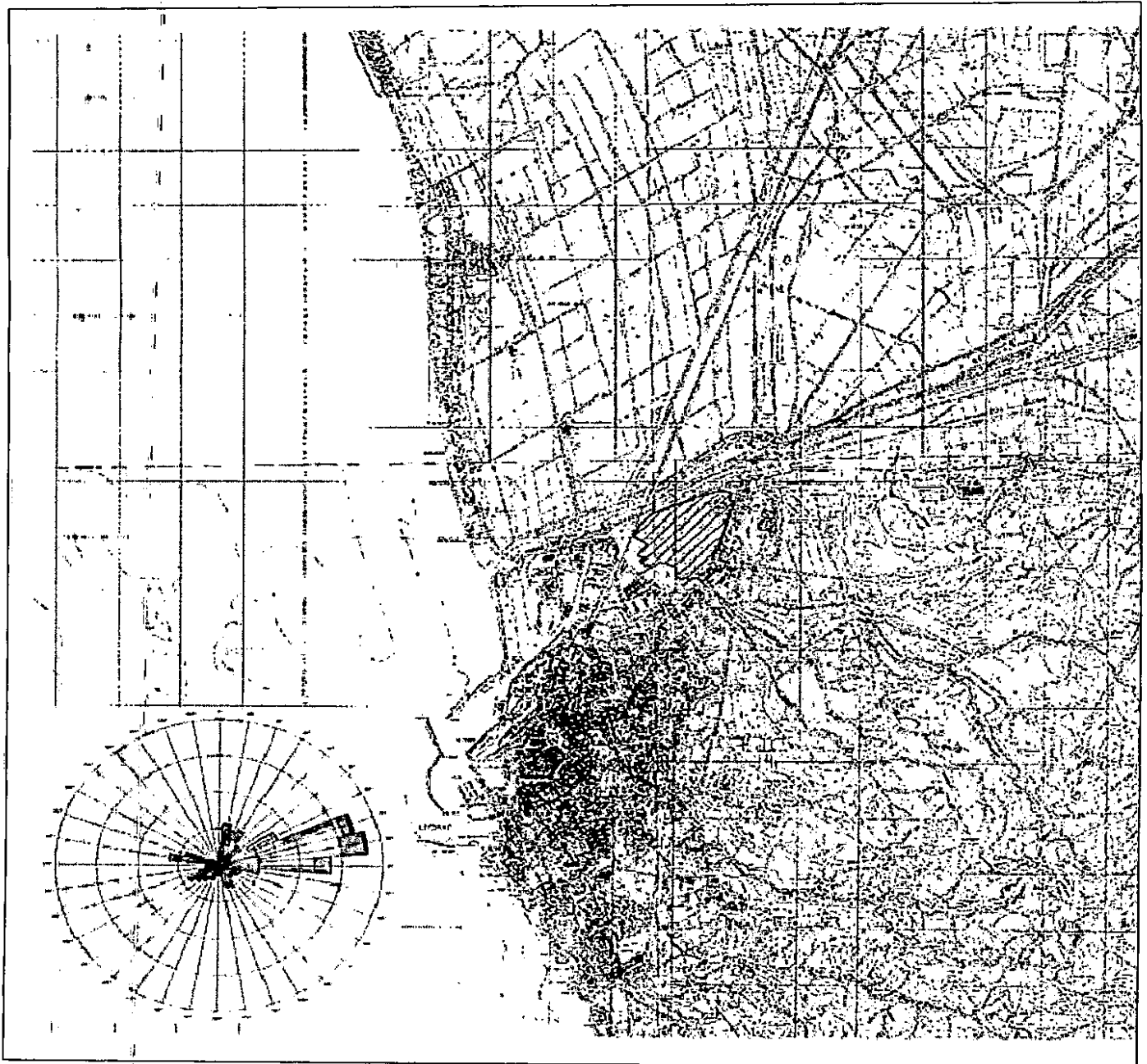
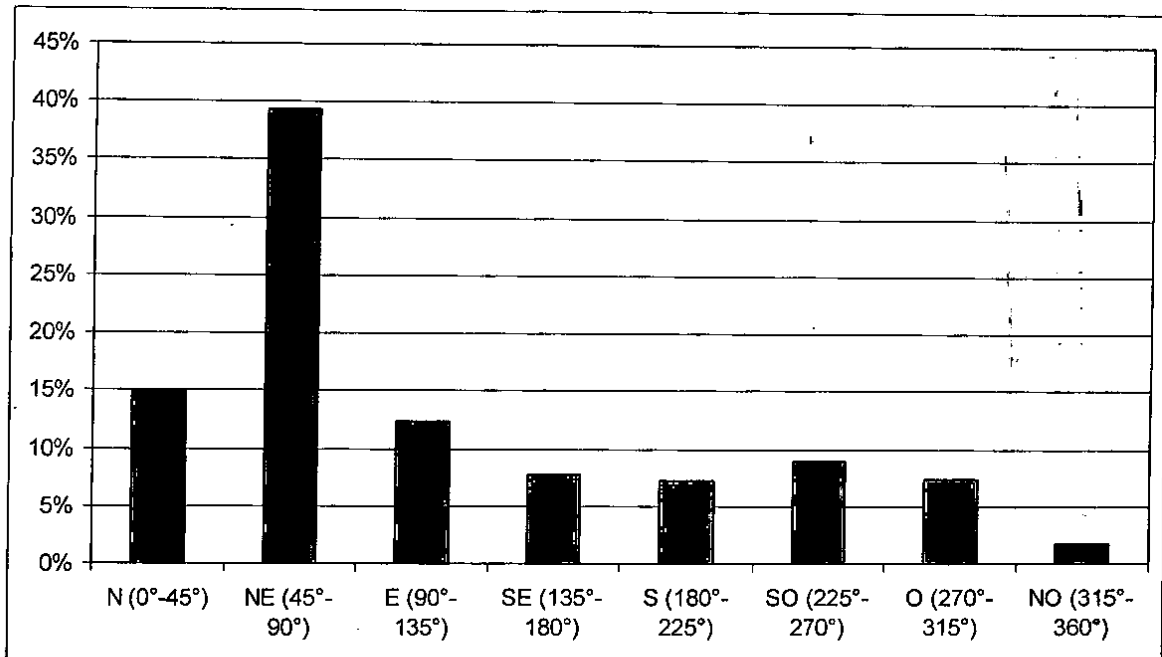


Figura 3-5: Suddivisione percentuale delle direzioni di provenienza dei venti



3.3. Individuazione dei recettori

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

- N. 7 scuole (asili, scuole elementari e medie, istituti tecnici)
- N. 1 ospedale;
- N. 1 centro sportivo;
- N. 1 chiese parrocchiali;
- N. 1 agglomerato di abitazioni e attività commerciali.
- N. 1 azienda agricola.

L'ubicazione dei punti sul territorio è rappresentata nella seguente Figura 3-6.



Figura 3-6: Ubicazione sul territorio dei recettori sensibili

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

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

Punto	Distanza dallo stabilimento (km)	Direzioni di provenienza del vento ^(a)	Frequenza % di condizioni sottovento	Giorni sottovento nell'anno 2006
1 – Scuola elementare in Via dei Frassini (Tirrenia, Pisa)	3,3	SE	8%	29
2 – Azienda Agricola Tirrenia (Tirrenia, Pisa)	2	S-SE	15%	55
3 – Impianti Sportivi in Via Curiel (Stagno)	0,2	O-SO	16%	60
4 – Scuole Medie in Via Buozzi (Stagno)	0,2	O-SO	16%	60
5 – Chiesa di San Luca e Scuole elementari in Via De Gasperi (Stagno)	0,5	O-SO	16%	60
6 – Abitazioni in Via Aiaccia (Stagno)	0,9	O-NO	9%	34
7 – Scuole elementari in Via Valenti (Livorno)	1,6	N	15%	55
8 – Asilo Nido in Via Santelli (Livorno)	3	N	15%	55
9 – ITIS Galilei in Via Galilei (Livorno)	3,1	N	15%	55
10 – Ospedale in Viale Alfieri (Livorno)	3,3	N	15%	55
11 – Scuole elementari in Via del Mulino a Vento (Livorno)	4,3	N	15%	55

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

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

- Punto N. 3 - Impianti Sportivi in Via Curiel (Stagno);
- Punto N. 4 – Scuole Medie in Via Buozzi (Stagno);

- Punto N. 5 – Chiesa di San Luca e Scuole elementari in Via De Gasperi (Stagno);
- Punto N. 6 – Abitazioni in Via Aiaccia (Stagno);
- Punto N. 7 – Scuole elementari in Via Valenti (Livorno);
- Punto N. 8 – Asilo Nido in Via Santelli (Livorno).

Le seguenti figure riportano le fotografie dei recettori analizzati.

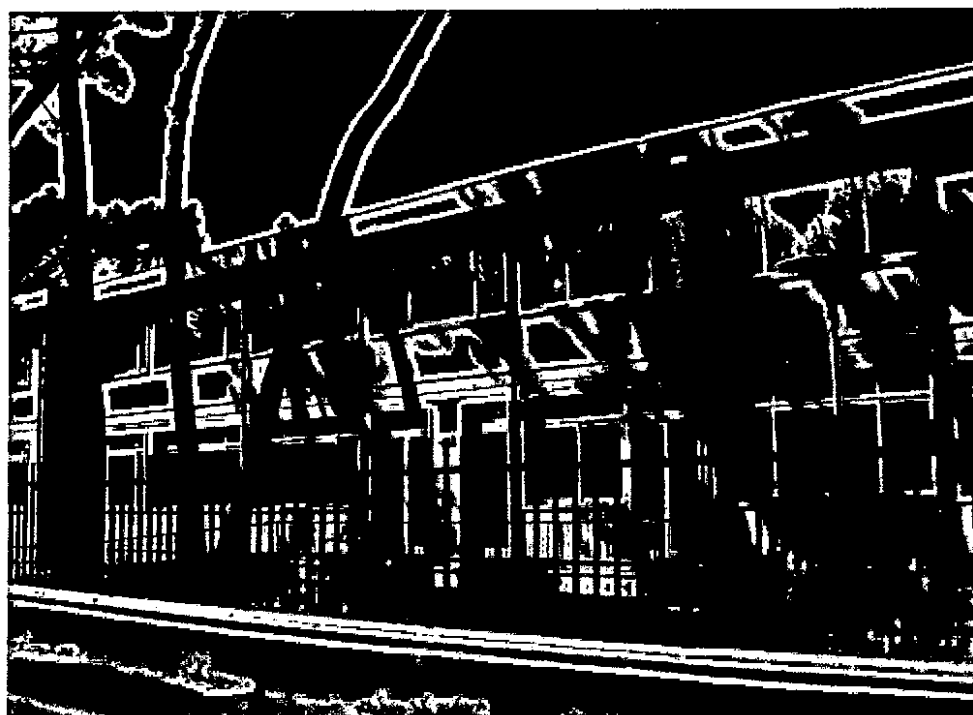


Figura 3-7: punto N. 1 – Scuola elementare, via dei Frassini (Tirrenia, Pisa)

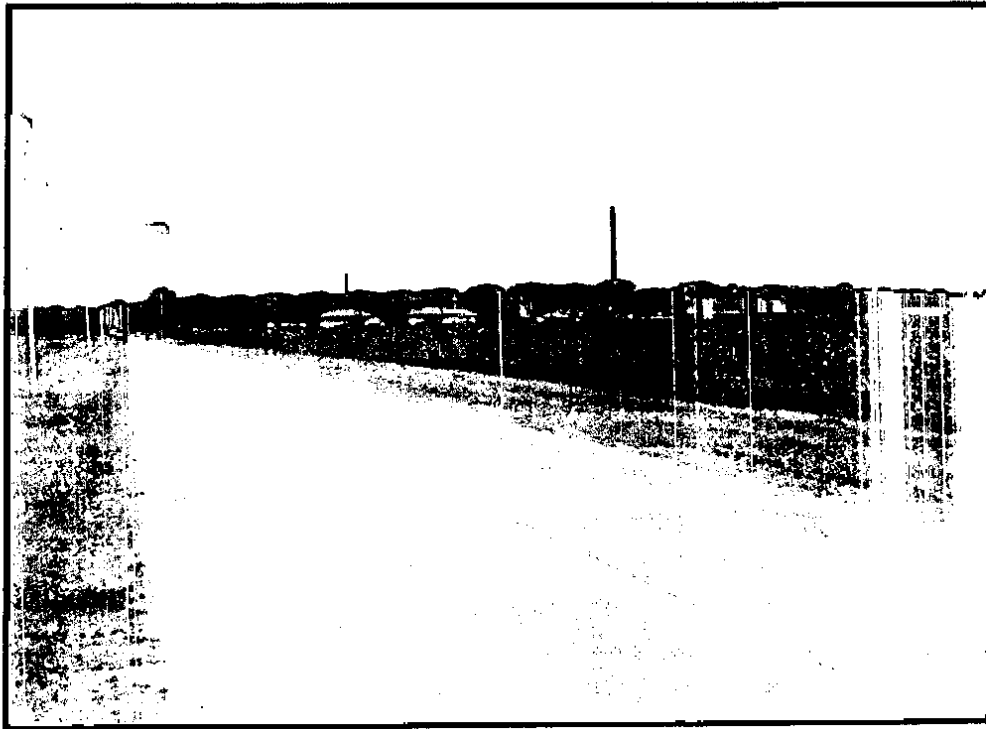


Figura 3-8: punto N. 2 – Azienda Agricola Tirrenia (Via Porcari, Tirrenia, Pisa)



Figura 3-9: punto N. 3 - Impianti Sportivi in Via Curiel (Stagno)



Figura 3-10: punto N. 4 - Scuole Medie in Via Buoizzi (Stagno)



Figura 3-11: punto N. 5 - Chiesa di San Luca (Stagno)

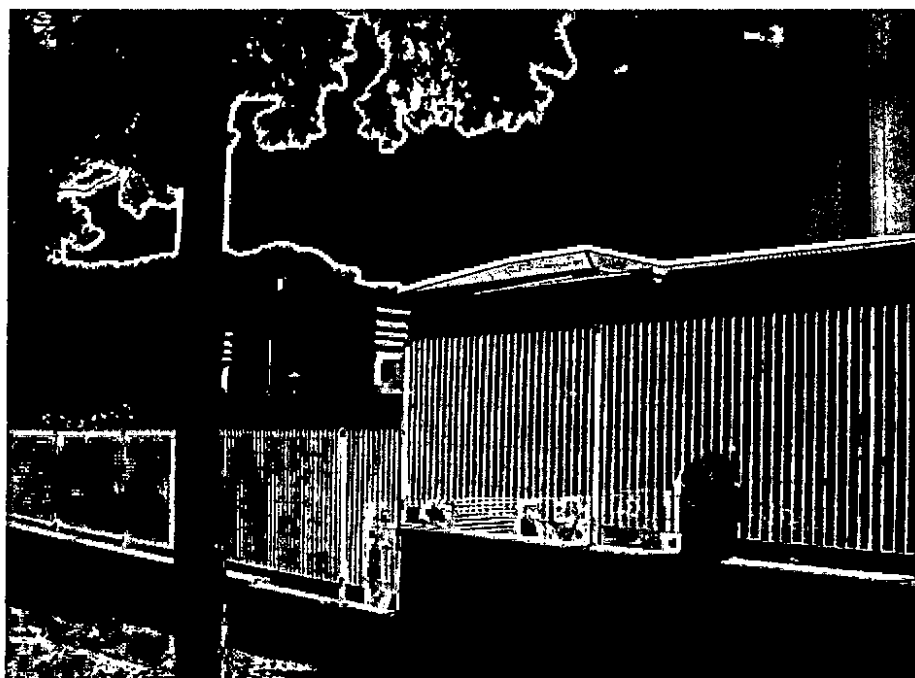


Figura 3-12: punto N. 5 - Scuole elementari in Via De Gasperi (Stagno)

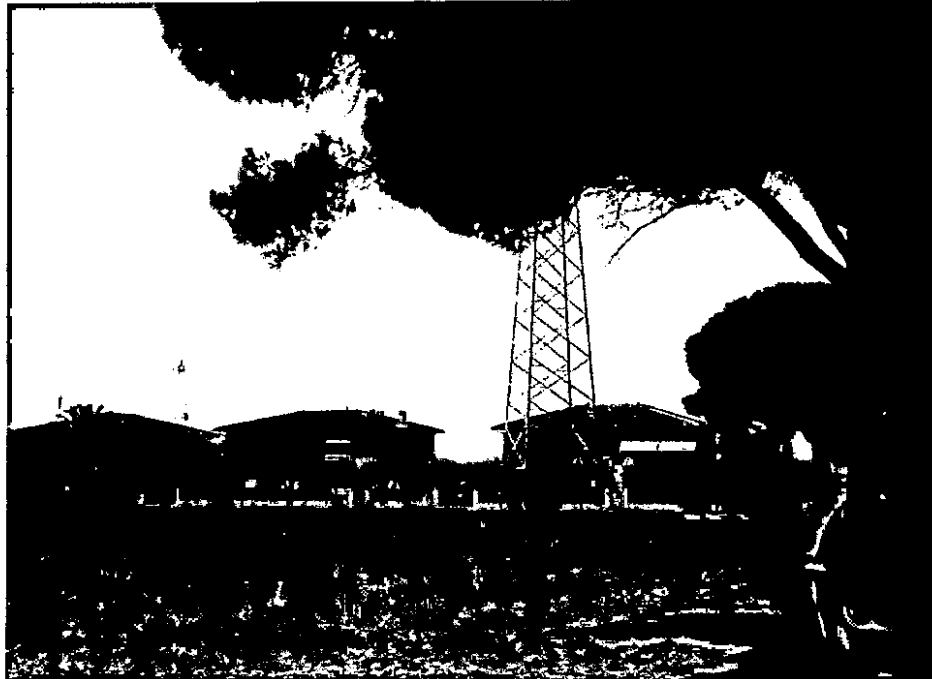


Figura 3-13: punto N. 6 - Abitazioni in Via Alaccia (Stagno);



Figura 3-14: punto N. 7 - Scuole elementari in Via Valenti (Livorno);

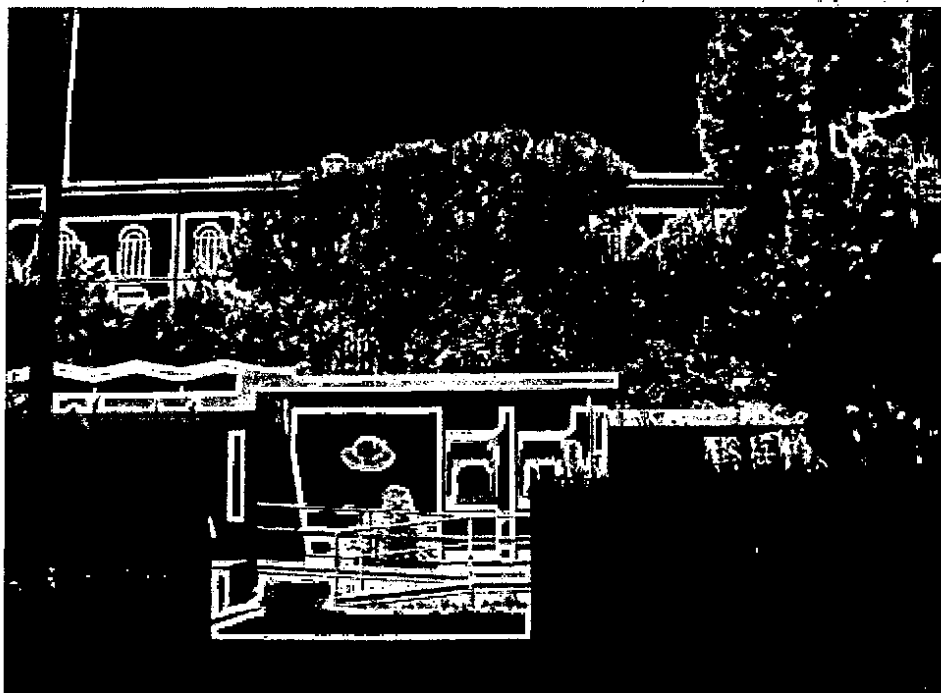


Figura 3-15: punto n. 8 - Asilo Nido in Via Santelli (Livorno);



Figura 3-16: punto n. 9 - ITIS Galilei in Via Galilei (Livorno)



Figura 3-17: punto n. 10 – Ospedale in Viale Alfieri (Livorno)

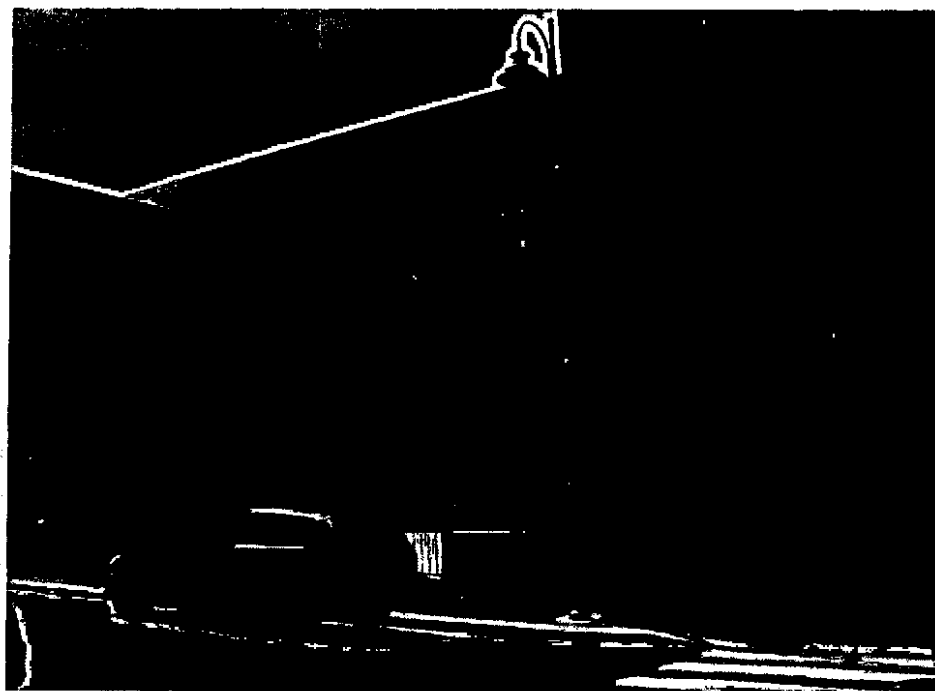


Figura 3-18: punto n. 11 – Scuole elementari in Via del Mulino a Vento (Livorno)

4. PROGRAMMA DI MONITORAGGIO DEGLI ODORI

4.1. Marcia ordinaria degli impianti

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

E' prevista una prima campagna di monitoraggio della concentrazione di odore attraverso analisi olfattometrica in conformità con la Norma Europea EN 13725 e l'italiana UNI EN 13725, da realizzarsi durante la marcia ordinaria degli impianti, entro il primo trimestre 2012.

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

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

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

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

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

- Punto N. 3 - Impianti Sportivi in Via Curiel (Stagno);
- Punto N. 4 - Scuole Medie in Via Buozzi (Stagno);
- Punto N. 5 - Chiesa di San Luca e Scuole elementari in Via De Gasperi (Stagno);

- Punto N. 6 – Abitazioni in Via Aiaccia (Stagno);
- Punto N. 7 – Scuole elementari in Via Valenti (Livorno).
- Punto N. 8 – Asilo Nido in Via Santelli (Livorno).

4.1.1. Scheda di campionamento

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

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

Tabella 4-1: Esempio di scheda di campionamento

ID Campione	Data	Ora	Quota (m da p.c.)	Condizioni atmosferiche	Temperatura (°C)	Direzione vento	Velocità vento (m/s)	Tempo di campionamento (min)
1	10/02/2012	9:00	3	Sereno	12	NE	1,5	15
2	10/02/2012	9:30	2,5	Sereno	12	NE	< 1	15
3	10/02/2012	10:00	1,8	Sereno	12	NE	1,3	15

4.2. Eventi straordinari

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

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

5. INTERVENTI DI MITIGAZIONE DEGLI IMPATTI OLFATTIVI

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

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

La Raffineria prevede, inoltre, di poter condurre una disamina più approfondita degli interventi di mitigazione degli impatti olfattivi sulla base dei risultati del primo anno di monitoraggio odori, vale a dire entro il primo trimestre del 2013.

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

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

5.1. Sistema di Gestione Ambientale

La Raffineria è dotata di un Sistema di Gestione Ambientale che ha ottenuto la Certificazione secondo lo standard ISO 14001 il 28 Dicembre 1999 e l'accreditamento EMAS il 30 Settembre 2001.

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

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

- **PAMB 01 - ASPETTI/EFFETTI AMBIENTALI;**
- **PAMB 07 - CONTROLLO OPERATIVO;**
- **PAMB 09 - RISORSA IDRICA;**
- **PAMB 12 - GESTIONE EMISSIONI ATMOSFERICHE;**
- **PAMB 14 - GESTIONE POTENZIALI PERDITE DI IDROGENO SOLFORATO;**
- **PAMB 16 - MESSA IN SICUREZZA E BONIFICA DI IMPIANTI/APPARECCHIATURE;**
- **PAMB 18 - MOVIMENTAZIONE E STOCCAGGIO PRODOTTI;**
- **PAMB 20 - EMERGENZE AMBIENTALI;**
- **PAMB 22 - SORVEGLIANZA E MISURAZIONE.**

5.2. Impianti di processo

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

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

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

5.2.1. Pompe e compressori

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

Inoltre la Raffineria, in accordo alle prescrizioni AIA e secondo quanto previsto dalle MTD per la riduzione delle emissioni fuggitive di VOC, nel Marzo 2011 ha presentato a ISPRA e MATTM una proposta di programma di Leak Detection and Repair (LDAR) secondo i protocolli EPA 21 su tutti i componenti accessibili (pompe, compressori, valvole, scambiatori, flange, connettori) in tutte le unità di Raffineria che possono essere oggetto di emissioni fuggitive di VOC.

E' in corso l'emissione di contratto con ditta qualificata per l'esecuzione dell'attività di censimento e della prima fase di monitoraggio.

5.2.2. Spurghi di processo

Risultano implementate diverse misure di contenimento e specifiche procedure d'impianto per evitare che eventuali dreni/scarichi contenenti sostanze particolarmente volatili siano recapitate in fognatura. In particolare, gli impianti HF3, MEK1 e MEK2 sono dotati di sistema di raccolta dei drenaggi in sump interrati, con successivo recupero.

5.2.3. Valvole e giunti flangiati

Tutte le valvole di regolazione e di sicurezza vengono sottoposte a periodici controlli manutentivi volti a controllarne la funzionalità e la tenuta.

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

5.3. Impianto di trattamento acque reflue

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

Come descritto nel Paragrafo 2.2, la Raffineria di Livorno dispone di un impianto di trattamento delle acque reflue industriali denominato TAE.

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

- minimizzazione della produzione di reflui inviati a trattamento;
- riduzione della contaminazione dei reflui inviati a trattamento;

- copertura delle vasche dell'impianto TAE.

5.3.1. Minimizzazione della produzione di reflui inviati a trattamento

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

- **Desalting:** L'acqua di reintegro al desalter è costituita da acqua scaricata dai separatori di testa colonna della colonna di distillazione e da acqua trattata dall'impianto Sour Water Stripping (SWS);
- **SWS:** l'acqua trattata all'impianto SWS viene riutilizzata nel Desalter;
- **Acque da trattamento reflui:** una quota parte delle acque trattate dall'impianto TAE viene riutilizzata presso la Raffineria come alimentazione della rete antincendio e come acqua di reintegro del circuito torri (quest'ultimo circuito gestito da EniPower). Il recupero è significativo (pari a circa il 30% del totale di reflui trattati) e rappresenta c.a il 90% del fabbisogno idrico di cui sopra.

5.3.2. Riduzione della contaminazione dei reflui inviati a trattamento

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

- Procedure di bonifica e pulizia attrezzature/impianti volte a minimizzare le emissioni verso l'ambiente;
- Controllo delle attività di drenaggio serbatoi, tetti galleggianti e apparecchiature attraverso opportune procedure operative al fine di evitare eventuali sovraccarichi all'impianto TAE (per ulteriori dettagli si veda il paragrafo 5.4);
- Collettamento diretto a SWS delle acque di scarico inquinate allo scopo di ridurre il carico inquinante dell'impianto di trattamento e favorire il degasaggio degli idrocarburi eventualmente presenti;
- Collettamento delle sode esauste in serbatoio dedicato.

5.3.3. Copertura delle vasche dell'impianto TAE

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

5.4. Serbatoi di stoccaggio

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

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

- adozione di serbatoi a tetto galleggiante per lo stoccaggio di prodotti idrocarburici finiti e semilavorati leggeri;
- utilizzo di verniciatura in tinta chiara per tutti i serbatoi di stoccaggio di prodotti idrocarburici leggeri in conformità a quanto previsto dalla normativa vigente;
- installazione di doppie tenute su tutti i serbatoi a tetto galleggiante utilizzati per lo stoccaggio di benzine finite e semilavorate;
- recupero vapori da parco serbatoi bitumi tradizionali e relative pensiline di carico ATB mediante sistema di abbattimento con torre di lavaggio continuo con gasolio, e successivo invio in ciminiera e/o ai forni LUBE. Un sistema Monsanto (candele a coalescenza seguite da uno stadio di adsorbimento su carboni attivi) precedentemente impiegato è rimasto a disposizione per eventuale riattivazione in alternativa al sistema principale.
- recupero vapori da parco serbatoi bitumi modificati e relative pensiline di carico ATB mediante sistema di estrazione con tubazioni in leggera depressione e successivo invio alla ciminiera e/o ai forni LUBE.

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

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

- le attività di bonifica/pulizia serbatoi ed apparecchiature sono regolamentate da specifiche procedure operative di linea che prevedono in generale la fluidificazione dei fondami e la massimizzazione del recupero del prodotto

fluidificato che viene poi rilavorato, limitando o azzerando in tal modo gli eventuali dreni in fognatura. L'eventuale prodotto o morchia residua presente sul fondo viene in ogni caso recuperato/a e smaltito/a come rifiuto secondo la normativa vigente.

5.5. Aree di movimentazione prodotti

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

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

- recupero vapori da pensiline di carico autobotti (ATB) per benzine e petroli. Il sistema è a singolo stadio e prevede un adsorbimento con carboni attivi e garantisce ampiamente il rispetto delle disposizioni legislative vigenti. Questo sistema ha sostituito il precedente dotato di una sezione di lavaggio con petrolio raffreddato che è rimasto comunque in Raffineria come eventuale riserva.
- recupero vapori da parco serbatoi bitumi tradizionali e relative pensiline di carico ATB mediante sistema di abbattimento con torre di lavaggio continuo con gasolio, da cui vengono poi inviati in ciminiera e/o ai forni LUBE.
- recupero vapori da parco serbatoi bitumi modificati e relative pensiline di carico ATB mediante sistema di estrazione con tubazioni in leggera depressione e successivo invio alla ciminiera e/o ai forni LUBE.
- recupero vapori da parco serbatoi estratti aromatici mediante sistema di estrazione con tubazioni in leggera depressione e successivo invio alla ciminiera e/o ai forni LUBE.
- recupero vapori da pensiline di carico autobotti (ATB) per estratti aromatici mediante sistema di adsorbimento con carboni attivi.

Inoltre, secondo quanto prescritto al paragrafo 10.3, pag. 113 del Parere Istruttorio del Decreto DVA-DEC-2010-0000498 del 06/08/2010, è in corso l'implementazione di un sistema di recupero vapori al carico benzine dai terminali marittimi di Darsena Petroli, che sarà completata entro il primo trimestre 2012.

6. BIBLIOGRAFIA

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

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

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

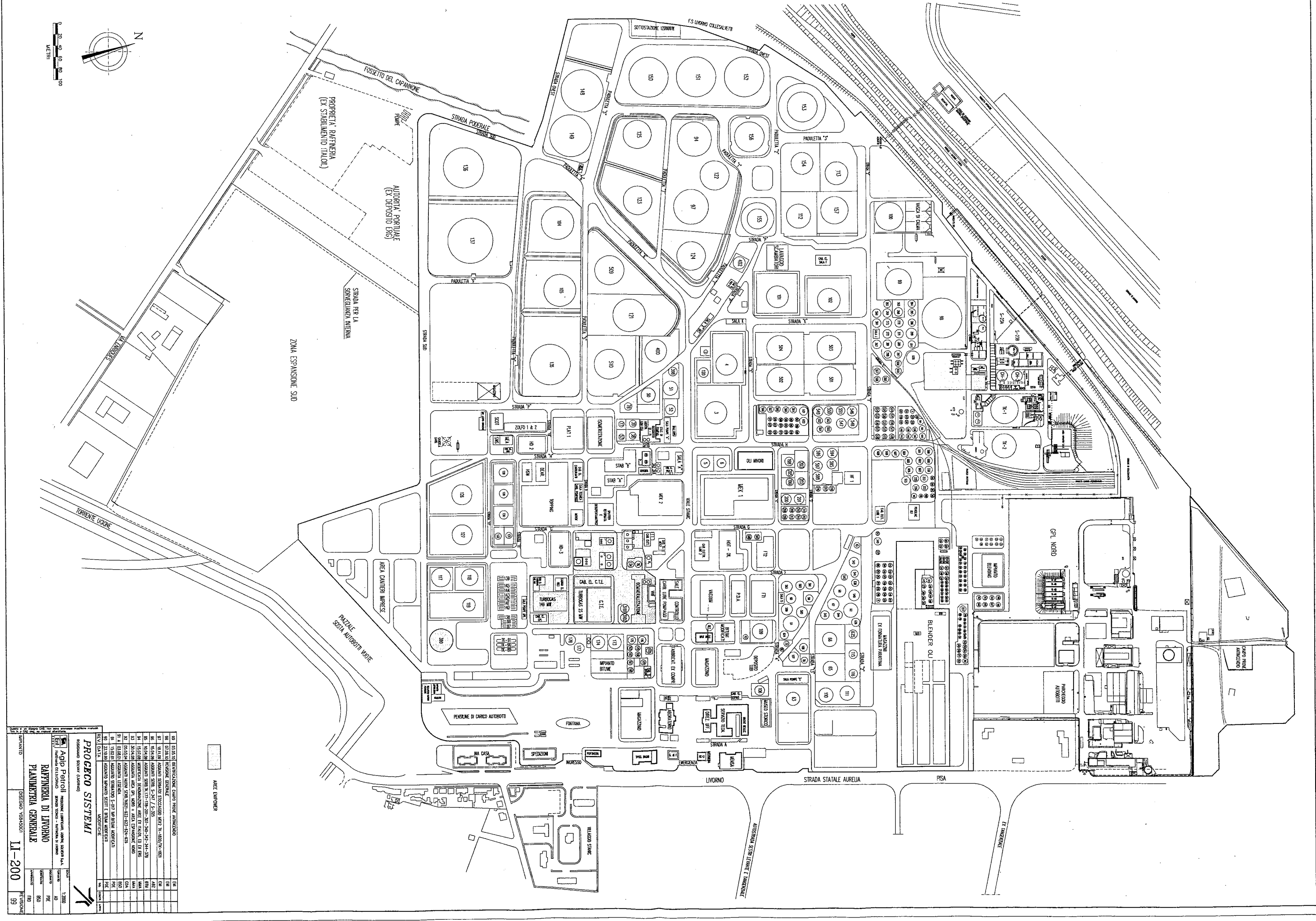
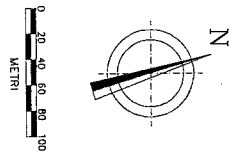
Seinfeld J.H., Pandis S. N. (1998), "Atmospheric Chemistry and Physics", Wiley.

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

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

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

Allegato 1 – Planimetria della Raffineria di Livorno



PROGETTO SISTEMI			
Agip Patroli			
RAFFINERIA DI LIVORNO			
PIANTIERA GENERALE			
L1-200			
99			
REVISIONI			
NO	DESCRIZIONE	DATA	PROGETTO
01	PROGETTO		
02	REVISIONE		
03	REVISIONE		
04	REVISIONE		
05	REVISIONE		
06	REVISIONE		
07	REVISIONE		
08	REVISIONE		
09	REVISIONE		
10	REVISIONE		
11	REVISIONE		
12	REVISIONE		
13	REVISIONE		
14	REVISIONE		
15	REVISIONE		
16	REVISIONE		
17	REVISIONE		
18	REVISIONE		
19	REVISIONE		
20	REVISIONE		
21	REVISIONE		
22	REVISIONE		
23	REVISIONE		
24	REVISIONE		
25	REVISIONE		
26	REVISIONE		
27	REVISIONE		
28	REVISIONE		
29	REVISIONE		
30	REVISIONE		
31	REVISIONE		
32	REVISIONE		
33	REVISIONE		
34	REVISIONE		
35	REVISIONE		
36	REVISIONE		
37	REVISIONE		
38	REVISIONE		
39	REVISIONE		
40	REVISIONE		
41	REVISIONE		
42	REVISIONE		
43	REVISIONE		
44	REVISIONE		
45	REVISIONE		
46	REVISIONE		
47	REVISIONE		
48	REVISIONE		
49	REVISIONE		
50	REVISIONE		
51	REVISIONE		
52	REVISIONE		
53	REVISIONE		
54	REVISIONE		
55	REVISIONE		
56	REVISIONE		
57	REVISIONE		
58	REVISIONE		
59	REVISIONE		
60	REVISIONE		
61	REVISIONE		
62	REVISIONE		
63	REVISIONE		
64	REVISIONE		
65	REVISIONE		
66	REVISIONE		
67	REVISIONE		
68	REVISIONE		
69	REVISIONE		
70	REVISIONE		
71	REVISIONE		
72	REVISIONE		
73	REVISIONE		
74	REVISIONE		
75	REVISIONE		
76	REVISIONE		
77	REVISIONE		
78	REVISIONE		
79	REVISIONE		
80	REVISIONE		
81	REVISIONE		
82	REVISIONE		
83	REVISIONE		
84	REVISIONE		
85	REVISIONE		
86	REVISIONE		
87	REVISIONE		
88	REVISIONE		
89	REVISIONE		
90	REVISIONE		
91	REVISIONE		
92	REVISIONE		
93	REVISIONE		
94	REVISIONE		
95	REVISIONE		
96	REVISIONE		
97	REVISIONE		
98	REVISIONE		
99	REVISIONE		
100	REVISIONE		