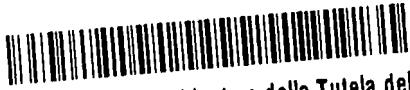




*Ministero dell' Ambiente  
e della Tutela del Territorio  
e del Mare*

DIREZIONE GENERALE PER LE VALUTAZIONI AMBIENTALI

IL DIRETTORE GENERALE



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

U.prot DVA-2014-0041718 del 18/12/2014

Pratica N. ....

Ref. Mittente: .....

ISPRA

Servizio Interdipartimentale per l'indirizzo, il  
coordinamento e il controllo delle attività  
ispettive

Via V. Brancati, 48 - 00144 Roma

Pec: protocollo.ispra@ispra.legalmail.it

e p.c. Procura della Repubblica presso il Tribunale di  
Livorno

Via Falcone e Borsellino, 1 - 57023 Livorno

Pec: prot.procura.livorno@giustiziacerit.it

ARPA Toscana

Settore Rischio Industriale - Dip. di Livorno

Pec: arpat.protocollo@postacert.toscana.it

ENI S.p.A. - Divisione Refining & Marketing  
Raffineria Di Livorno

Via Aurelia n. 7 - 57017 Stagno (LI)

Pec: rm\_ref\_raffinerialivorno@pec.eni.com

E-mail: luigi.cocchella@eni.com

**OGGETTO: Autorizzazione Integrata Ambientale DVA-DEC-2010-0000498 del  
06/08/2010 per l'esercizio della Raffineria di Livorno della Società  
ENI S.p.A. - Riscontro diffida del 24/10/2014, prot. DVA-2014-  
034570, per inosservanza prescrizioni AIA - ID 40**

Con nota del 21 novembre 2014, prot. 296 che si allega, la società ENI S.p.A. ha trasmesso la  
documentazione in risposta alla diffida del 24 ottobre 2014, DVA-2014-034570.

Al riguardo si chiede a codesto Istituto un riscontro in merito alla documentazione ricevuta al  
fine di verificare il superamento delle inottemperanze oggetto di diffida.

PER IL DIRETTORE GENERALE  
IL DIRIGENTE DELLA DIV. IV  
(Dott. Giuseppe Lo Presi)

All.:

- Nota prot. DVA-2014-038733 del 24/11/2014.

Ufficio Mittente: MATT-DVA-4RI-AIA-00  
Capo sezione: millio.antonio@minambiente.it, Tel 06.57225924  
DVA-4RI-AIA-19-2014-0186.DOC

Via Cristoforo Colombo, 44 - 00147 Roma Tel. 06-57223001 - Fax 06-57223040

e-mail: dva@minambiente.it

e-mail PEC: DGSalvanguardia.Ambientale@PEC.minambiente.it

**Pec Direzione**



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

**Da:** rm\_ref\_raffineria Livorno@pec.eni.com  
**Inviato:** venerdì 21 novembre 2014 12:36  
**A:** MATTM AIA; protocollo ispra; ARPAT Toscana; procura Livorno  
**Cc:** alfredo barbaro; alessandro vanni; samanta zanchi; luigi cocchella; federico manetti  
**Oggetto:** CONTROLLI AIA (296-2014) ENI RAFFINERIA DI LIVORNO - INTEGRAZIONE  
RELAZIONE EMISSIONI CAMINO E4 DEL 02/04/2014  
**Allegati:** 2014\_11\_21\_RAFLI\_DIR\_61\_296\_Risposta nota MATTM DVA-0034570.zip

E, prot DVA - 2014 - 0038733 del 24/11/2014

In data odierna l'Ing. Alfredo BARBARO (Gestore dell'impianto) invia in allegato il seguente file:

- 2014\_11\_21\_RAFLI\_DIR\_61\_296\_Risposta nota MATTM DVA-0034570.zip

in relazione all'attuazione AIA impianto Raffineria della Società Eni SpA sita nel Comune di Livorno ed in risposta alla nota prot. DVA-2014-0034570 del 24/10/2014.

Distinti saluti





Raffineria di Livorno  
Via Aurelia, 7  
57017 Stagno Livorno  
Tel. Centralino +39 0586 948 111  
eni.com

Livorno, 21 Novembre 2014  
RAFLI DIR 61/296-2014 AB/fm

**Trasmissione a mezzo PEC**

**Ministero dell'Ambiente e della Tutela del  
Territorio e del Mare - Direzione Generale  
per la Salvaguardia Ambientale  
Div IV Rischio rilevante e autorizzazione  
integrata ambientale**

Via Cristoforo Colombo, 44 - 00147 Roma  
[aia@pec.minambiente.it](mailto:aia@pec.minambiente.it)

**Istituto Superiore per la  
Ricerca e la Protezione Ambientale**  
Via Vitaliano Brancati, 48 - 00144 Roma  
[protocollo.ispra@ispra.legalmail.it](mailto:protocollo.ispra@ispra.legalmail.it)

**ARPA Toscana  
Settore Rischio Industriale – AVC**  
Via Ponte alle Mosse, 211 - 50144 Firenze  
**Dipartimento Provinciale di Livorno**  
Via Marradi, 144 - 57126 Livorno  
[arp.at.protocollo@postacert.toscana.it](mailto:arp.at.protocollo@postacert.toscana.it)

p.c.: **Procura della repubblica  
Presso il Tribunale di Livorno**  
Via falcone e Borsellino, 1 – 54023 Livorno  
[prot.procura.livorno@giustiziacert.it](mailto:prot.procura.livorno@giustiziacert.it)

**Oggetto:Eni S.p.A. – Raffineria sita nel comune di Livorno. Autorizzazione  
integrata ambientale prot. DVA-DEC-2010-0000498 del  
06/08/2010. Documentazione relativa alla prima diffida del  
31/07/2014, prot. DVA-DEC-2014-0025491, per inosservanza delle  
prescrizioni autorizzative.**

Con riferimento alla nota prot. DVA-2014-0034570 del 24/10/2014 di pari  
oggetto, Vi trasmettiamo in allegato la relazione descrittiva dell'evento del  
02/04/2014 comprensiva delle azioni messe in atto dalla scrivente durante il  
disservizio.

Riteniamo che la relazione fornisca tutti gli elementi necessari a chiarire  
l'evoluzione dell'evento anomalo di processo, imprevedibile e occasionale, che ha  
causato il superamento del valore limite di emissione per il benzene e tutte le azioni

1 di 2

eni spa  
Capitale sociale € 4.005.358.876,00 i.v.  
Registro Imprese di Roma, Codice Fiscale 00484960588  
Partita Iva 00905811006, R.E.A. Roma n.756453  
Sede legale:  
Piazzale Enrico Mattei, 1 - 00144 Roma  
Sedi Secondarie:  
Via Emilia, 1 – Piazza Ezio Vanoni, 1  
20097 San Donato Milanese (MI)



GESTIONE AMBIENTALE  
VERIFICATA  
Reg. n° IT-000241

Raffineria di  
Livorno



che sono state messe in atto nei tempi tecnici strettamente necessari e finalizzate al ripristino delle condizioni di normalità.

L'eccezionalità dell'evento è confermata sia dal campionamento e analisi effettuato da ARPAT in data 01/04/2014 e anche dall'esito degli ulteriori controlli straordinari effettuati dal sottoscritto Gestore nel mese di ottobre, in accordo a quanto specificato nella nota prot. RAFLI DIR 61/224-2014 AB/fm del 27/08/2014, che evidenziano valori di concentrazione di benzene nel camino E4 all'interno dei parametri consueti e abbondantemente inferiori ai limiti di legge.

Restiamo a vs. disposizione per eventuali ulteriori chiarimenti e ribadiamo la richiesta di revoca della diffida in oggetto.

Distinti saluti

eni spa  
Downstream & Industrial Operations  
Raffineria di Livorno  
Il Direttore  
Alfredo Barbaro



<i>Tipo di documento</i>	<i>Rev.</i>	<i>Data</i>
Nota tecnica	1	18/11/2014

## RELAZIONE

### **Chiarimenti alla nota MATTM prot. DVA-2014-0034570**

#### **Premessa**

Con riferimento al decreto A.I.A. relativo all'esercizio della Raffineria di Livorno (DVA-DEC-2010-0000498 del 06/08/2010) la Raffineria ha comunicato con nota prot. RAFLI DIR 61/87-2014 AB/fm del 04/04/2014 che in data 2 Aprile 2014 si è verificato un disservizio all'impianto HD2 di desolforazione gasoli, che ha comportato la fermata dello stesso. Nel transitorio impianti conseguente si è generato un assetto emissivo anomalo al Camino E4, tale da comportare il superamento del 125% del valore limite di bolla per il biossido di zolfo per le medie giornaliere dei giorni 2 e 3 aprile

Successivamente, facendo seguito anche alla comunicazione ISPRA prot. 0015668 del 10/04/2014 di richiesta approfondimenti in merito alla descrizione dell'evento, alle cause individuate come origine dell'episodio, alle contromisure adottate al fine di evitare il ripetersi dell'evento ed agli impatti eventualmente riscontrati sulle matrici acqua e rifiuti, la Raffineria ha inviato le note prot. RAFLI DIR 61/91-2014 AB/fm del 11/04/2014 e prot. RAFLI DIR 61/108-2014 Ab/fm del 18/04/2014 di ulteriore dettaglio dell'evento occorso e di risposta ai chiarimenti richiesti da ISPRA, comunicando il superamento del 125% del valore limite di bolla per il biossido di zolfo anche per le medie giornaliere dei giorni 5 e 6 aprile, dovuto al transitorio conseguente al disservizio all'impianto HD2 ed alla sua completa risoluzione.

Il giorno 2 aprile 2014 era in corso da parte di ARPA Toscana la fase conclusiva del campionamento al Camino E4 effettuato nell'ambito dell'Attività Ispettiva condotta ai sensi del D.Lgs 152/06 art. 29-decies. A seguito degli esiti di tale controllo, con riferimento ad un superamento del valore limite di emissione del benzene rilevato il giorno 2 aprile durante il verificarsi della anomalia impiantistica comunicata con le note di cui sopra, con nota prot. DVA-2014-0025491 del 31/07/2014 il MATTM ha diffidato la Raffineria a trasmettere ad ISPRA ed ARPA Toscana una relazione sulle cause che hanno portato alla emissione di benzene dal camino E4 e di analisi delle eventuali contromisure da adottare per evitare il ripetersi dell'evento, come richiesto dalla nota ISPRA prot. 0030059 del 18/07/2014 ad essa allegata.

In data 27/08/2014 con nota prot. RAFLI DIR 61/224-2014 AB/fm la Raffineria ha inviato la relazione richiesta, precisando tra l'altro di ritenere che non vi siano state violazioni del regime autorizzativo alle emissioni in atmosfera in, quanto il



*Tipo di documento*

*Rev.*

*Data*

Nota tecnica

1

18/11/2014

campionamento effettuato da ARPA Toscana il giorno 2 aprile 2014 si è verificato durante un disservizio impiantistico che ha generato una situazione anomala di emissioni in atmosfera al Camino E4.

Con riferimento a quest'ultima comunicazione, con nota prot. DVA-2014-0034570 del 24/10/2014 il MATTM ha richiesto alla Raffineria, in accordo a quanto riportato nella nota ISPRA prot. 0039817 del 03/10/2014 ad essa allegata, di circostanziare *"l'impossibilità dell'immediato intervento, fornendo descrizione esauriente sull'eventuale imputabilità del superamento del valore limite del benzene esclusivamente al verificarsi di eventi di processo imprevedibili e contemporanei"*.

La presente relazione intende dare risposta a tale ultima richiesta.

#### **Descrizione dell'evento**

Il giorno 2 aprile 2014 alle ore 11.30 circa si è verificato un blocco improvviso del compressore di ricircolo K1A asservito all'impianto di desolforazione gasoli HD2. A causa delle impreviste difficoltà riscontrate sia nel riavviamento immediato dello stesso K1A sia nella messa in esercizio del compressore di riserva K1B, una certa quantità di gasolio è stata trascinata nel gas di trattamento in uscita dall'impianto HD2 ed ha raggiunto la colonna di lavaggio amminico C201, che depura il gas proveniente da diversi impianti, tra cui la desolforazione HD2, dai composti solforati prima della sua immissione in rete fuel.

Data l'entità e la dinamica dell'upset la quantità di idrocarburi trascinata nella colonna di lavaggio ha comportato la presenza di frazione idrocarbureica pesante nel fuel gas immesso in rete e bruciato nei forni degli impianti afferenti il camino E4.

La presenza di idrocarburi pesanti nella soluzione amminica circolante e da questa nel fuel gas immesso in rete ha comportato l'incremento dei valori di CO e COT nei forni afferenti al camino E4, come evidenziato dalle analisi effettuate dalla stessa ARPAT durante l'upset nella sottostante tabella.



Tipo di documento

Rev.

Data

Nota tecnica

1

18/11/2014

Attività ispettiva ai sensi del D.Lgs. 152/2006 (art. 29-decies)  
 Impianto: ENI S.p.A. Divisione Refining & Marketing di Collesalveti (LI)

**RAPPORTO CONCLUSIVO DELLE ATTIVITA' DI ISPEZIONE AMBIENTALE ORDINARIA**

**Misure rilevate da ARPAT il 2 aprile 2014**

Semiora osservata	CO mg/Nm <sup>3</sup>	CO <sub>2</sub> %	NOx mg/Nm <sup>3</sup>	O <sub>2</sub> %	SO <sub>2</sub> mg/Nm <sup>3</sup>	COT mg/Nm <sup>3</sup>
2/4/14 1.00	9,9	5,3	153,9	10,4	132,0	2,7
2/4/14 2.00	9,4	5,4	150,1	10,3	134,9	2,7
2/4/14 3.00	10,2	5,4	148,2	10,4	136,1	2,7
2/4/14 4.00	13,7	5,4	146,7	10,3	177,6	2,7
2/4/14 5.00	10,7	5,4	145,2	10,4	152,0	2,7
2/4/14 6.00	10,4	5,3	146,7	10,4	146,8	2,7
2/4/14 7.00	10,2	5,3	148,4	10,4	166,2	2,7
2/4/14 8.00	10,5	5,3	148,7	10,4	217,3	2,7
2/4/14 9.00	40,3	5,4	148,3	10,4	198,5	4,1
2/4/14 10.00	9,7	5,4	156,0	10,4	187,0	2,7
2/4/14 11.00	131,0	5,2	144,4	10,7	169,3	24,0
2/4/14 12.00	1727,3	5,2	122,0	10,4	2850,8	357,0
2/4/14 13.00	4142,7	5,3	101,7	10,0	3761,1	845,2
2/4/14 14.00	2383,1	5,3	106,9	10,1	12258,3	480,6
2/4/14 15.00	1300,4	5,5	105,6	9,9	12414,2	214,8
2/4/14 16.00	972,7	5,5	101,3	9,8	12704,7	113,2
2/4/14 17.00	23,2	5,2	108,7	10,1	13927,3	2,7
2/4/14 18.00	14,7	5,2	112,3	10,1	12890,1	2,7
2/4/14 19.00	13,8	5,2	110,0	10,1	13693,6	2,6
2/4/14 20.00	50,8	5,3	123,3	10,2	7745,0	3,7
2/4/14 21.00	45,6	5,2	128,0	10,3	4471,4	2,8
2/4/14 22.00	37,1	5,3	133,8	10,2	2674,7	2,8
2/4/14 23.00	39,7	5,2	125,3	10,2	8669,0	2,8
3/4/14 0.00	60,2	5,1	119,7	10,2	10325,0	2,8

I bruciatori dei forni HD2, HSW e PLAT (camino E4) sono infatti progettati per combustione di Fuel Gas e/o Metano, come evidenziato nei Datasheet (di cui si riporta ad esempio F3 PLAT e HD2):



Tipo di documento

Rev.

Data

Nota tecnica

1

18/11/2014

JOHN ZINK INTERNATIONAL LUXEMBOURG SARL				BURNER TYPE (Modello Bruciatore):		PINC-S RH
Comments:				HEATER / UNIT NUMBER (Forno / Unità - Numero):		F3
Rev. #	Drawn By:	Checked By:	Date	CUSTOMER (Cliente):		ENI S.p.A.
0	AR	GT	09-Mar-11	END USER & JOBSITE (Utilizzatore & Luogo di installazione):		ENI S.p.A. Raffineria di Livorno
original design				REFERENCE DRAWING NO. (Disegno di Riferimento):		MBUP00235-600.07
				BURNER DATA SHEET (N° Foglio Dati):		MBUP00235-807
				JZ Reference Job No.:		MBUP00235
				P.O. No. (Ordine):		3500013701
<b>HEAT RELEASE PER BURNER (NET)</b>				<b>MIN/MAx</b>		<b>MIN/MAx</b>
Potenzialità Bruciatore (NET):				MASSIMA	NORMALE	MINIMA
<b>FUEL (COMBUSTIBLE)</b>				MAXIMUM	NORMAL	MINIMUM
Gas (Gas)	0.930	0.850	0.186	PRIMARY IGNITION PORTS (Fori Accensione su ugello primario)		(1) ~ 1.7 mm
OIL (Olio)	0.930	0.850	0.465	PRIMARY FIRING PORTS (Fori Principali su ugello primario)		(3) ~ 2.6 mm
Combustion (Misto gas - olio)	0.930	0.850	0.651	<b>OIL TIP DRILLING (Foratura Ugelli Olio)</b>		
				<b>OIL TIP FIRING PORTS (Fori principali su ugello olio)</b>		(6) ~ 2.6 mm
BF Burner (Prediti di carico del bruc. lato Aria)	60.00	mmH <sub>2</sub> O/g		<b>PILOT HEAT RELEASE (potenzialità pilota)</b>		25 kW
Excess Air (Eccesso Aria)	15.25	% (Gas / Oil)		<b>PILOT ORIFICE DRILLED (Foratura ugello pilota)</b>		(1) ~ 1.6 mm
Combustion Air Temp. (Temp. aria comb.)	170.00	°C		<b>PILOT PRESSURE REQUIRED (Pressione gas pilota richiesta)</b>		0.7-1 kg/cm <sup>2</sup> (g)
Ambient air temp. (Temperatura ambiente)	35	°C (max)				
Relative Humidity (Umidità Relativa)	80	% (max)				
ATM PRESSURE (Pressione atm.)	3	m above sea level				
<b>FUEL GAS (Gas Combustibile):</b>				<b>METHANE</b>		<b>FUEL GAS</b>
COMPOSIZIONE MOLARE %				H2 - C2= -		<b>BUTANE</b>
				H1 60.52	C3= -0.01	H1 -0.02
				C1 94.549	C3= -0.01	C2 -0.02
				C2 3.116	C4= -0.01	C3 -0.01
				C3 0.564	C5= -0.01	C4 0.77
				C4 0.136	C6= -0.01	C5 0.77
				C5 0.036	C7= -0.01	C6 0.77
				C6= 0.004	C8= -0.01	C7 0.77
				N2 0.823	C9= -0.01	C8 0.77
				CO2 0.741	C10= -0.01	C9 0.77
				He 0.031	C11= -0.01	C10 0.77
						C11 0.77
LHV (Potere Calorifico Inferiore):	kJ/kg	48146				
MOLECULAR WEIGHT (Peso Molecolare):		17.03				
SPECIFIC HEAT RATIO (Rapporto calore specifico):	Cp/Cv	40				
TEMPERATURE (Temperatura):	°C	1.36				
GAS PRESS. (Pressione del gas) MAX. LIB. (Massima Liberazione):	kg/cm <sup>2</sup> (g)	40				
		1.36				
<b>FUEL OIL (Olio Combustibile):</b>				<b>FUEL OIL</b>		
LHV (Potere Calorifico Inferiore):	kJ/kg	41.100				
Density (Densità) @ 15°C	kg/m <sup>3</sup>	972.1				
Oil TEMPERATURE (Temperatura dell'Olio):	°C	120				
OIL PRESS. (Pressione dell'Olio) Max. LIB. (Massima Liberazione):	bar(g)	4				
STEAM TEMPERATURE & PRESSURE (Temperatura & Pressione del vapore):	°C / kg/cm <sup>2</sup> (g)	220 / 6				
FUEL BOUND NITROGEN (% di Azoto legato nell' Olio):	% wt.	0.25-0.35				
				Ashes (Ceneri) %wt		0
				Nickel (Nichel) mg/kg		55
				Vanadium (Vanadio) mg/kg		90
				Asphaltene (Asfalteni) %wt		5
				Corrosion residue %wt		12.8
				CO guarantee (Garanzia CO)		100 mg/Nm <sup>3</sup> for gas and oil
				NOx guarantee (Garanzia NOx)		250 mg/Nm <sup>3</sup>
				100 % Gas (100 % Gas)		450 mg/Nm <sup>3</sup>
				100 % Oil (100 % Olio)		480 mg/Nm <sup>3</sup>
				0.2% wt N in fuel		520 mg/Nm <sup>3</sup>
				0.25% wt N in fuel		350 mg/Nm <sup>3</sup>
				0.35 % N in fuel		370 mg/Nm <sup>3</sup>
				60/50% Gas/Oil Combination		420 mg/Nm <sup>3</sup>
				0.2% wt N in fuel		
				0.25% wt N in fuel		
				0.35 % N in fuel		
				Indicated percentages are based on heat release.		
				Above guarantees are corrected to 3% O <sub>2</sub> , 899°C		
				Furnace temperature, 170°C air preheat, normal		
				and maximum firing		
<b>NOTES (Note):</b>						





Tipo di documento

Rev.

Data

Nota tecnica

1

18/11/2014



**FOGLIO TECNICO BRUCIATORE - riferimento API535 std**

Rev.

Proprietà combustibile		Metano	Fuel Gas
Descrizione			
CARBON	C	12,01	0
HYDROGEN	H2	2,02	0
OXYGEN	O2	32,00	0
NITROGEN	N2	28,02	3,2
CARBON Monoxide	CO	28,01	0
CARBON Dioxide	CO2	44,01	0,6
METHANE	CH4	16,04	86,7
ETHANE	C2H6	30,07	6,7
PROPANE	C3H8	44,09	1,7
n-BUTANE	nC4H10	58,12	0,3
ISOBUTANE	iC4H10	58,12	0,2
n-PENTANE	nC5H12	72,14	0,1
ISOPENTANE	iC5H12	72,14	0,1
NEOPENTANE	C5H12	72,14	0
n-HEXANE	C6H14	86,16	0,1
ETHYLENE	C2H4	28,05	0
PROPYLENE	C3H6	42,08	0
n-BENZENE	C6H6	78,10	0
ISOBUTENE	C4H8	56,10	0
n-PENTENE	C5H10	70,13	0
BENZENE	C6H6	78,11	0
TOLUENE	C7H8	92,13	0
XYLENE	C8H10	106,16	0
ACETYLENE	C2H2	26,01	0
MARSIATALENE	C4H6	126,18	0
METHYL Alcohol	CH3OH	32,04	0
ETHYL Alcohol	C2H5OH	46,07	0
AMMONIA	NH3	17,03	0
SULFUR	S	32,06	0
HYDROGEN Sulfide	H2S	34,08	0
SULFURE Dioxide	SO2	64,06	0
Helium	He	4,00	0
ASR		26,99	0
<b>Risultati</b>			
Volume totale %	%	100	100
Area absolute volume	(cc/ft <sup>3</sup> )	10,05	0,64
Volume calcolato gas	(Moles)	989	981
Peso molecolare gas	g/mol	18,45	15,27
Peso specifico gas	Kg/ft <sup>3</sup> (IP)	0,82	0,73
Densità specifica (Air=1)	Kg/ft <sup>3</sup>	0,84	0,55
LHV gas	Kcal/ft <sup>3</sup>	9,596	9,227
Equivalente	Volume	10,609	10,731
Equivalente	Kcal/ft <sup>3</sup>	11,001	12,704
Equivalente	Btu/ft <sup>3</sup>	16,508	22,805
Equivalente	KJ/kg	45,311	51,103
Equivalente	KJ/m <sup>3</sup>	38,183	38,536
Area di combustione	ft <sup>2</sup> /ft <sup>3</sup>	2,082	2,726

Nota :

Job no. : 132622  
 Client : ENI  
 Enduser : ENI REV. 0  
 PC number : 280203122 of 2/18/2014  
 Location : LIVORNO, ITALIA SHEET 5 of 6

Confidential property of E.C.F. - Milano - Italy. This document is the property of E.C.F. and is not to be used for any other purpose without the express written consent of E.C.F. company.  
 Reproduction of this pdf for any other use without the express written consent of E.C.F. is prohibited.



<i>Tipo di documento</i>	<i>Rev.</i>	<i>Data</i>
Nota tecnica	1	18/11/2014

Operando in condizioni al di fuori di quelle previste dal progetto ogni operazione volta ad ottimizzare la combustione, oltre a quanto non già previsto dai sistemi di controllo avanzato, in caso di presenza di composti pesanti non porta alcun beneficio. Si noti infatti come la percentuale di ossigeno nei fumi del camino E4 sia a valori costantemente superiori al 10 %, a dimostrazione che la presenza di prodotti di combustione indesiderati come CO, COT e in definitiva benzene non possano essere controllati semplicemente mediante la variazione dei parametri della combustione (rapporto aria/fuel) in quanto derivanti da composti presenti nel fuel gas per i quali i bruciatori stessi non sono progettati.

Gli idrocarburi pesanti trascinati presenti nella soluzione amminica possono essere rimossi solo tramite separazione fisica ed adsorbimento sui carboni attivi (installati in uscita dalla colonna C202) e mediante operazioni di "spurgo controllato" del prodotto che si separa dopo un certo tempo di residenza all'interno dei separatori ammina/idrocarburi presenti in impianto.

I tempi di rimozione degli idrocarburi dalla soluzione di ammina circolante sono per questi motivi dell'ordine delle diverse ore.

Pertanto al fine di ripristinare le caratteristiche dell'ammina e quindi la qualità del fuel gas lavato nella C201, è stato necessario rimuovere gradualmente gli idrocarburi dalla soluzione mantenendo una adeguata circolazione della stessa, durante la quale una certa quantità di fuel gas interessava comunque la colonna di lavaggio.

Per limitare contestualmente le emissioni sia relative alla presenza di idrocarburi nella soluzione che, fenomeno di maggior rilievo, relative alla presenza di H<sub>2</sub>S nel fuel gas e a quelle di SO<sub>2</sub> determinatesi dal contestuale blocco delle linee (F201 e F232) dell'impianto Claus, sono state effettuate altre manovre volte alla risoluzione dell'evento quali:

- Riduzione delle cariche impianti di desolforazione e successiva fermata impianti HD2 e HSW (e quindi dei relativi forni) per ridurre il carico all'impianto di lavaggio amminico;
- Rigenerazione della soluzione amminica per rimozione degli idrocarburi e ripristino della concentrazione per assicurare un adeguato lavaggio del gas acido.

Una volta rimossi gli idrocarburi tramite separazione fisica e filtrazione (filtri a carbone) dalla soluzione amminica, la composizione del fuel gas ha raggiunto i valori di design per cui i sistemi di combustione sono progettati e le emissioni di CO, COT e quindi anche di benzene sono rientrate nei limiti di legge.



*Tipo di documento*

*Rev.*

*Data*

Nota tecnica

1

18/11/2014

Viceversa le operazioni di messa a regime degli impianti Claus di recupero zolfo, anch'essi interessati dall'evento, sono proseguite per diverse ore ed anche nei giorni successivi.

#### **Conclusioni**

Dall'esame di quanto riportato nella descrizione dell'evento, si evince che la presenza di benzene nei fumi afferenti il camino E4 rilevata da ARPAT durante i controlli eseguiti nella giornata del 02/04/2014 sia da attribuire ad un evento di processo quale il blocco del compressore dell'impianto HD2 ed il successivo trascinarsi di frazione idrocarburica pesante nel fuel gas.

A fronte di quanto sopra il personale operativo ha operato con l'obiettivo di ripristinare nel più breve tempo possibile le condizioni di normale funzionamento del sistema di lavaggio amminico, anche fermando l'impianto causa del disservizio, condizioni atte a garantire una composizione del fuel gas in linea con le composizioni di progetto, limitando contestualmente l'utilizzo del sistema torce al minimo indispensabile.