

IPLOM



Prot. n. qsa_AIA_2011001

Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare – Direzione Generale Valutazioni Ambientali Busalla, 9 agosto 2011

E.prot DVA – 2011 – 0021305 del 22/08/2011

Spett.le

MATTM
Divisione IV – AIA
Via C. Colombo, 44
00147 Roma
raccomandata a.r.

ISPRA
Via Vitaliano Brancati, 47
00144 Roma
e - mail:
protocollo.ispra@ispra.legalmail.it



Oggetto: Adempimenti al 9/8/2011 previsti dall'A.I.A Iplom, rilasciata con nota prot. DVA-DEC-2010-0001001 del 28/12/2010.

Con riferimento al decreto di cui all'oggetto, unitamente alla presente si trasmette:

- Il piano previsto dall'art. 1, comma 3 del decreto nonché dalla prescrizione 18.a del P.I.C. unitamente all'originale della quietanza di pagamento previsto dall'art. 1, comma 7 del medesimo decreto;
- Il piano di ispezione e manutenzione delle condotte fognarie previsto dall'art. 4, comma 8 del decreto nonché dalla prescrizione 29.f del P.I.C.
- Il cronoprogramma, corredato di specifica tecnica, della messa in atto del monitoraggio odori previsto dall'art. 4, comma 12 del decreto nonché dalla prescrizione 34.a del P.I.C e dal cap.7 del PMC
- Il piano di monitoraggio previsto dal cap. 3.1.4 del PMC

Distinti saluti.

IPLOM
SOCIETÀ PER AZIONI
Sede
Dot. Ing. Vincenzo Colombo

Allegati:

- ✓ Quietanza di pagamento
- ✓ CD contenente la versione informatica della documentazione di cui sopra

Cronoprogramma Monitoraggio Odori 2011 IPLOM																								
	Settembre 2011				Ottobre 2011				Novembre 2011				Dicembre 2011				Gennaio 2012				Febbraio 2012			
Coordinamento																								
Campionamento																								
Analisi																								
Elaborazione risultati																								
Previsione ricadute emissioni odorigene																								
Mappe di interpolazione																								
Predisposizione relazione finale																								
Approvazione Iplom																								
Trasmissione a Ispra/MATTM																								

I dettagli delle modalità di svolgimento delle attività di cui sopra sono riportati nella specifica tecnica in allegato al presente cronoprogramma



SARTEC
SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE

CLIENTE / <i>CUSTOMER</i> IPLOM S.p.A.	COMMESSA / <i>JOB</i>	UNITÀ / <i>UNIT</i> 00
LUOGO / <i>PLANT LOCATION</i> RAFFINERIA IPLOM DI BUSALLA	SPC No. AM-ST10002	
PROGETTO / <i>PROJECT</i> Monitoraggio Odori anno 2011	Sh. 1 of 38	REV. 0

MONITORAGGIO ODORI

RAFFINERIA IPLOM BUSALLA

Specifica Tecnica

**Stima, controllo ed analisi dell'impatto olfattivo indotto dai processi
produttivi della Raffineria IPLOM di Busalla (GE)
anno 2011**

3					
2					
1					
0	EMESSO / <i>ISSUE</i>	09/05/2011	G. L. Pittoni D.Carta M.Pinna B.Sergi R.Diana	A. Viola	A. Viola
REV.	DESCRIZIONE:: MOTIVAZIONI BUDGET 2011 <i>DESCRIPTION</i>	DATA <i>DATE</i>	REDATTO <i>PREPARED</i>	CONTROLLATO <i>CHECKED</i>	APPROVATO <i>APPROVED</i>

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.		AM-ST10002			
		Sh 2 of 38		REV.			
		0					

Sommario

1.	SCOPO DEL LAVORO	3
2.	DOCUMENTI DI RIFERIMENTO	10
3.	DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ	11
3.1.	INDIVIDUAZIONE ED ANALISI (STRUTTURALE, FUNZIONALE, PROCESSISTICO) DELLE SORGENTI EMISSIVE	12
3.2.	CAMPIONAMENTO.....	19
3.3.	ANALISI OLFATTOMETRICA	26
3.4.	ANALISI CHIMICA	27
3.5.	QUANTIFICAZIONE EMISSIONI ODORIGENE	28
3.6.	VALUTAZIONE COMPOSTI ODORIGENI ED INDIVIDUAZIONE MOLECOLE TRACCIANTI	28
3.7.	CARATTERIZZAZIONE DELLA TURBOLENZA ATMOSFERICA E SIMULAZIONE DELLA DISPERSIONE DELLE SOSTANZE ODORIGENE	31

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.	AM-ST10002				
		Sh 3 of 38		REV.			
		0					

1. SCOPO DEL LAVORO

La presente Specifica Tecnica fa riferimento alle prescrizioni riportate nell’Autorizzazione Integrata Ambientale (Parere Istruttorio e Piano di Monitoraggio e Controllo di cui alla Conferenza dei Servizi del 29-07-2010), per quanto attiene alla stima, al controllo e all’analisi dell’impatto olfattivo indotto dai processi produttivi della Raffineria IPLM di Busalla (GE).

Il Piano di Monitoraggio degli Odori prevede una metodologia basata su un approccio integrato che, mediante lo studio delle sorgenti emissive, l’individuazione dei composti responsabili dell’odore (traccianti) con tecniche strumentali e sensoriali, unitamente alla modellistica per lo studio della dispersione in atmosfera dei composti odorigeni, permetta una valutazione dell’impatto olfattivo indotto dalla sorgente emissiva sui recettori sensibili.

Il monitoraggio degli odori è un’attività complessa, essendo l’odore il risultato di una serie di meccanismi di percezione che dipendono dal “carattere” delle sostanze in gioco, dall’intensità, dalla durata e dalla risposta del singolo individuo. Una sostanza odorigena, che proviene da una sorgente emissiva esterna, può essere avvertita dalla popolazione in modo discontinuo con oscillazioni giornaliere e stagionali in cui sono estremamente importanti le condizioni ambientali (temperatura, pressione, umidità relativa dell’aria, velocità e direzione dei venti, ecc.).

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

La percezione dell’odore nell’intorno di una raffineria, l’eventuale fastidio e la possibilità di prevenire o ridurre tale fastidio dipendono quindi da numerosi fattori come:

- il numero delle differenti sorgenti e sostanze: l’odore risultate dalla combinazione di differenti sostanze può essere percepito come più fastidioso dell’odore delle stesse sostanze emesse separatamente alla stessa concentrazione. In sostanza, la caratteristica dell’odore di una singola sostanza, in combinazione con altre sostanze, può essere modificata in modo tale da non essere riconoscibile;
- i limiti olfattivi (odour thresholds) delle sostanze emesse: alla stessa concentrazione (o distanza dalla sorgente), alcune sostanze possono essere percepite più fortemente, mentre altre possono scomparire. In

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT		
		SPC No.	AM-ST10002			
		Sh 4 of 38	REV.			
		0				

casi di miscele, la combinazione di odore cambierà man mano che la miscela diviene più diluita, fino a che la concentrazione dei ciascun componente scende al di sotto del proprio odour threshold;

- la capacità individuale di odorare e la soggettiva reazione delle persone esposte: gli odori possono essere considerati accettabili o inaccettabili in considerazione della sensitività fisica agli stessi, come pure i fattori psico-sociologici possono influenzare il comportamento personale. Per la stessa persona, un odore può essere piacevole quando la sostanza è diluita, mentre diventa fastidioso quando la sostanza è concentrata.

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

Per poter avere una più efficace individuazione della eventuale sorgente emissiva (Unità di Impianto e/o apparecchiatura) di sostanze odorigene è necessario ricorrere ad una caratterizzazione analitica dell'odore.

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

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

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

Affinché si possano definire metodiche di campionamento ed analitiche atte a consentire la individuazione delle sorgenti emissive della raffineria che immettono in ambiente i composti responsabili dell'impatto olfattivo, occorre effettuare una analisi preliminare dei processi di raffineria che potrebbero essere responsabili di emissioni odorigene.

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT		
		SPC No.	AM-ST10002			
		Sh 5 of 38	REV.			
		0				

In raffineria i processi coinvolti nella problematica della emissione di sostanze odorigene sono generalmente i seguenti:

- ❖ evaporazione continua di prodotti maleodoranti dal ciclo di trattamento acque
- ❖ emissioni fuggitive e convogliate nel processo di recupero zolfo
- ❖ stoccaggio dei prodotti di raffineria nel parco serbatoi
 - evaporazione dalle pareti rimaste esposte e trafileamento dalle guarnizioni di tenuta dai serbatoi a tetto galleggiante
 - emissioni convogliate dai serbatoi a tetto fisso
 - emissioni fuggitive provenienti dalle componenti di processo asservite ai serbatoi
 - emissioni causate da interventi manutentivi
- ❖ emissioni convogliate provenienti dai camini
- ❖ emissioni fuggitive provenienti dalle componenti di processo delle Unità di Impianto
- ❖ emissioni provenienti da attività particolari:
 - carico bitume
 - fermate di Impianto

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

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

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

Prodotti solforati

I composti dello zolfo comprendono sia composti inorganici (come H₂S e SO₂), sia composti organici volatili.

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT		
		SPC No.	AM-ST10002			
		Sh 6 of 38	REV.			
		0				

L'H₂S, idrogeno solforato o acido solfidrico (classico odore di “uova marce”), è presente nei processi di desolfurazione dei prodotti e nei processi di distruzione dello stesso, oppure proviene da alcuni prodotti solforati contenuti nel petrolio grezzo che, essendo termicamente instabili, durante la distillazione sviluppano H₂S.

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

- dimetilsolfuro e dimetildisolfuro (odore di “vegetali in decomposizione”);
- i mercaptani (o tioli, con odore caratteristico di “cavolo in decomposizione”), fra cui il più importante è il metilmercaptano, si ritrovano nelle emissioni solo in condizioni riducenti.

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

La concentrazione dello zolfo nei grezzi potrebbe essere variabile.

Prodotti azotati

I composti azotati di interesse odorigeno possono essere di natura inorganica e organica. I primi sono rappresentati dall'*ammoniaca* (NH₃), che ha un odore caratteristico acuto e pungente, mentre i secondi sono rappresentati da *ammine* primarie, secondarie e terziarie (*metilammina*, *dimetilammina*, *trimetilammina*) che hanno un odore “pungente di pesce.

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

Prodotti ossigenati

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

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.	AM-ST10002				
		Sh 7 of 38		REV.			
		0					

di fritto), i *chetoni* R-CO-R (quelli a catena breve hanno odore pungente, dolciastro, vagamente floreale ma fortemente sgradevole, che diventa di grasso rancido per quelli a catena lunga), gli *eteri* R-O-R (odore pungente caratteristico dell'etere) e gli *esteri* COOR (odore dolciastro, con una base insistente di grasso nauseante).

I componenti acidi dell'ossigeno più importanti presenti nei grezzi sono gli acidi naftenici.

Composti organici volatili (COV)

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

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

Definizione del limite olfattivo o Odour Threshold

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

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

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

- M. Devos, F. Patte, J. Renault, P. Laffort - Standardized Human Olfactory Threshold
- Nagata Y. – “Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method”, Bulletin of Japan Environmental Sanitation Center (1990) n.17
- ENEA - “Tecnologie emergenti e gestione degli odori nel compostaggio”, 08/2001

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT		
		SPC No.	AM-ST10002			
		Sh 8 of 38	REV.			
		0				

- L.J. van Gemert – “Database Odour Threshold”, published by Boelens Aroma Chemical Information Service

Nella tabella 1.1 seguente sono riportati gli odour thresholds di alcuni composti tipici delle attività di raffinazione del petrolio. Va in questa sede evidenziato che la maggior parte di queste sostanze e specialmente i composti solforati generano odori che possono essere percepiti come spiacevoli o aggressivi.

Sostanze		Odour thresholds	
		Reported ranges ⁽¹⁾ (ppm)	Typical ⁽²⁾ (mg/m ³)
Metilmercaptani	CH ₃ SH	0,00007-0,004	0,0021
Etilmercaptani	C ₂ H ₅ SH	0,0000087-0,002	0,00277
Idrogeno solforato	H ₂ S	0,00041-0,002	0,0253
Dimetilsolfuro	(CH ₃) ₂ S	0,0022-0,3	0,0058
Dietilsolfuro	(C ₂ H ₅) ₂ S	0,002-0,4	0,00146
Dimetilammina	(CH ₃) ₂ NH	0,033	0,153
Dietilammina	(C ₂ H ₅) ₂ NH	0,048	0,567
Benzene	C ₆ H ₆	1,5-4,7	7,3
Etilbenzene	C ₆ H ₅ (C ₂ H ₅)	0,17-2,3	7,3
Toluene	C ₆ H ₆ (CH ₃)	0,33-50	5,95
o-, m-, p-Xilene	C ₆ H ₆ (CH ₃) ₂	0,08-3,7	1,43.3,77
Alcani leggeri	(da C ₂ H ₆ a C ₄ H ₁₀)	>50	>500
Alcani medi	(da C ₅ H ₁₂ a C ₈ H ₁₈)	>2	>30
Alcani pesanti	(da C ₉ H ₂₀)	<2	<6
⁽¹⁾ [Nagata Y 1990] [Devos et al 1990]			
⁽²⁾ [ADEME 2005]			

Tabella 1-1 – Odour thresholds di alcuni composti tipici di raffineria.

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT		
		SPC No.	AM-ST10002			
		Sh 9 of 38	REV.			
		0				

È importante sottolineare che le molestie olfattive sono causate da sostanze presenti in quantità minime e che alla molestia olfattiva non corrisponde in generale un impatto tossicologico. Dall'esame della tabella 1.2 sotto riportata, infatti, è possibile rilevare che le soglie di percettibilità delle sostanze odorigene eventualmente prodotte sono ben inferiori alle concentrazioni alle quali le stesse potrebbero ingenerare rischi sanitari (TLV). Pertanto le molestie olfattive che potrebbero ingenerarsi in seguito ad anomalie di processo, in quanto immediatamente percettibili, possono dare modo di intervenire tempestivamente per la loro risoluzione prima che possano originarsi rischi di tipo sanitario.

Sostanze		TLV	Odour thresholds
		mg/m ³	(mg/m ³)
Metilmercaptani	CH ₃ SH	0,98	0,0021
Etilmercaptani	C ₂ H ₅ SH	1,3	0,00277
Idrogeno solforato	H ₂ S	14	0,0253
Dimetilsolfuro	(CH ₃) ₂ S	5	0,0058
Dietilsolfuro	(C ₂ H ₅) ₂ S		0,00146
Dimetilammina	(CH ₃) ₂ NH	24	0,153
Dietilammina	(C ₂ H ₅) ₂ NH	30	0,567
Benzene	C ₆ H ₆	0,3	7,3
Etilbenzene	C ₆ H ₅ (C ₂ H ₅)	435	7,3
Toluene	C ₆ H ₆ (CH ₃)	376	5,95
o-, m-, p-Xilene	C ₆ H ₆ (CH ₃) ₂	435	1,43.3,77
Alcani leggeri	(da C ₂ H ₆ a C ₄ H ₁₀)		>500
Alcani medi	(da C ₅ H ₁₂ a C ₈ H ₁₈)		>30
Alcani pesanti	(da C ₉ H ₂₀)		<6
⁽¹⁾ [Nagata Y 1990] [Devos et al 1990]			
⁽²⁾ [ADEME 2005]			

Tabella 1-2 – Confronto tra Odour thresholds e TLV di alcuni composti tipici di raffineria.

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.		AM-ST10002			
		Sh 10 of 38		REV.			
		0					

2. DOCUMENTI DI RIFERIMENTO

I seguenti documenti devono essere presi come riferimento:

- Parere Istruttorio e Piano di Monitoraggio e Controllo di cui alla Conferenza dei Servizi del 29-07-2010 per Autorizzazione Integrata Ambientale
- Linea Guida per la caratterizzazione e l'autorizzazione delle emissioni gassose in atmosfera delle attività ad impatto odorigeno
- Draft Refernce Document on Best Available Tecniques for Mineral Oil and Gas Refineries – Draft 1 July 2010

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.		AM-ST10002			
		Sh 11 of 38		REV.			
		0					

3. DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ

Le attività necessarie per effettuare la stima, il controllo e l'analisi dell'impatto olfattivo indotto dai processi produttivi della Raffineria IPLM sono riportate nell'elenco seguente:

- Individuazione ed analisi (strutturale, funzionale, processistico) delle sorgenti emissive
- Campionamento
- Analisi olfatto metrica
- Analisi chimica
- Quantificazione emissioni odorigene
- Valutazione composti odorigeni ed individuazione molecole traccianti
- Caratterizzazione della turbolenza atmosferica e simulazione della dispersione delle sostanze odorigene

Nei paragrafi che seguono la attività elencate vengono descritte in dettaglio.

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.		AM-ST10002			
		Sh 12 of 38		REV.			
		0					

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

Per la stima degli odori prodotti dalla Raffineria è necessario effettuare uno studio approfondito sulle potenziali sorgenti emissive a cui sono associate anche le sostanze odorigene.

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

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

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

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

Nella raffineria IPLM di Busalla le potenziali sorgenti emissive sono state caratterizzate in funzione dei cicli produttivi, riferiti a specifiche aree o processi di raffineria, dell'ubicazione rispetto ai recettori sensibili e delle modalità di stoccaggio.

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

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT		
		SPC No.	AM-ST10002			
		Sh 13 of 38	REV.			
		0				

A ciascuna area/sorgente possono essere associate uno o più sostanze/prodotti, che danno origine ad emissioni odorogene diffuse, come è evidente nella tabella 3.1.1:

Area/processo	Descrizione sorgente	Tipologia sorgente	Sostanza/prodotto	Tipo di emissione
Area impianti recupero zolfo	Solidificazione zolfo	Diffusa	Zolfo, ammina, fuel gas, ammoniaca	VOC, H2S, zolfo, NH3, ammina
Trattamento acque	Vasche di trattamento dei reflui oleosi	Diffusa	Reflui oleosi	VOC, NH3, H2S, mercaptani
Vasche API processo	Vasca di separazione a cielo aperto del refluo oleoso e acque acide di processo	Diffusa	Refluo oleoso	VOC, NH3, H2S, mercaptani
Parco serbatoi	Serbatoi di stoccaggio	Diffusa/Fuggitiva	Petrolio grezzo, Olio combustibile, Gasolio, Virgin nafta, Bitume	VOC, H2S, composti solforati
Area S106/S107	Aria ambiente	Diffusa/Fuggitiva	Acque processo	VOC, H2S, composti solforati
Carico bitume	Impianto di caricamento bitume su mezzi di trasporto	Diffusa/Fuggitiva	Bitume	VOC, H2S, composti solforati
Camini	Impianto corrispondente	Convogliata	Effluente gassoso	SO2 e in caso di anomalia su impianti zolfo H2S, DEA

Tabella 3.1-1 – Descrizione possibili sorgenti di emissioni odorogene.

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.		AM-ST10002			
		Sh 14 of 38		REV.			
		0					

Carico Bitume

L'attività di caricamento bitume genera emissioni odorigene. Pertanto sarà eseguito un campionamento durante le fasi di carico.

Trattamento acque

Le acque reflue di Raffineria inviate a trattamento e successivamente collettate allo scarico finale SF1 sono costituite da acque di processo, acque semioleose, acque meteoriche di dilavamento da aree potenzialmente inquinate da idrocarburi, acque meteoriche di prima pioggia e acqua emunta dalla falda inquinata.

Pertanto il refluo è caratterizzato da una notevole varietà di sostanze inquinanti, tra le quali idrocarburi, metalli pesanti, tensioattivi, fenoli e nutrienti.

Il trattamento è costituito dalle seguenti unità:

- **Filtrazione su sabbia**
- **Filtro a carboni attivi**
- **Sezione di ozonizzazione**
- **3 Vasche API (Raffineria, ex-PPI e Boccarda)**
- **2 Vasche di equalizzazione prima dei flottatori**
- **2 Flottatori**

Sarà effettuato un campionamento di emissioni odorigene delle seguenti vasche:

- **3 vasche API (raffineria, ex-PPI e Boccarda)**
- **1 vasca di equalizzazione**
- **1 flottatore**

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT		
		SPC No.	AM-ST10002			
		Sh 15 of 38		REV.		
		0				

Impianto recupero zolfo

Nell'impianto di recupero zolfo avviene il processo in cui viene eliminato l'idrogeno solforato (H₂S) estratto negli impianti di lavaggio gas tramite la soluzione acquosa di dietanolamina mediante la trasformazione dell'H₂S in zolfo liquido e in parte, per raffreddamento, in zolfo solido, indirizzati entrambi al mercato principalmente come prodotto primario per la produzione di acido solforico. I prodotti contengono alte percentuali di zolfo.

Sarà quindi effettuato un campionamento di aria nell'ambiente circostante l'impianto al fine di determinare il contributo alle emissioni odorigene.

Serbatoi

Il parco serbatoi della Raffineria IPLOM è costituito da n. 52 serbatoi.

La tabella 3.1.2 mostra le sorgenti di emissioni diffuse con l'indicazione degli inquinanti caratteristici e i relativi sistemi di controllo.

SERBATOIO	PRODOTTO	TIPOLOGIA TETTO
31	O. Combustibile	Fisso
43	Bitume	Fisso
44	Bitume	Fisso
45	Bitume	Fisso
46	O. Combustibile	Fisso
47	Bitume	Fisso
91	Gasolio	Fisso
92	Gasolio	Fisso
C	Biodiesel	Fisso
D	Gasolio	Fisso
E	Gasolio	Fisso
F	Biodisel	Fisso



SARTEC
SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE

MONITORAGGIO ODORI
RAFFINERIA IPLOM

COMMESSA / JOB

UNITÀ / UNIT

SPC
No.

AM-ST10002

Sh 16 of 38

REV.

0

G	Gasolio	Fisso
24	Bitume	Fisso
26	Bitume	Fisso
27	Gasolio	Fisso
61	Bitume	Fisso
97	O. Combustibile	Fisso
104	Soda	Fisso
104BIS	Soda	Fisso
105	O. Combustibile	Fisso
106	Acqua di processo	Fisso con tetto galleggiante interno
107	Acqua di processo	Fisso con tetto galleggiante interno
108	O. Combustibile	Fisso
110	Gasolio	Fisso
111	Gasolio	Fisso
112	Gasolio	Fisso
168	O. Combustibile	Fisso
169	Gasolio	Fisso
170	O. Combustibile	Fisso
171	O. Combustibile	Fisso
172	Gasolio	Galleggiante
173	Virgin nafta	Galleggiante
174	Virgin nafta	Galleggiante
175	Virgin nafta	Galleggiante
176	Gasolio	Galleggiante
177	Virgin nafta	Galleggiante
178	Semilavorato	Galleggiante
179	Bitume/O. combustibile	Fisso
180	O. Combustibile	Fisso
14	Gasolio	Fisso
S1	Greggio	Galleggiante
S2	Greggio	Galleggiante
S3	Greggio	Galleggiante
S4	Greggio	Galleggiante
S5	Greggio	Galleggiante

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.		AM-ST10002			
		Sh 17 of 38		REV.			
		0					

200	O. Combustibile	Fisso
201	O. Combustibile	Fisso
202	Gasolio	Fisso
203	Gasolio	Fisso
206	Gasolio	Fisso
207	O. Combustibile	Fisso
208	Gasolio	Fisso

Tabella 3.1-2 - Parco serbatoi.

Saranno effettuati i campionamenti di serbatoi per ciascun dei seguenti prodotti/materia prime:

- Greggio
- Olio combustibile
- Gasolio
- Virgin nafta
- Bitume
- Semilavorato
- Biodiesel

Sarà campionata inoltre l'aria ambiente dei serbatoi S106 e S107 contenenti acque di processo.

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.		AM-ST10002			
		Sh 18 of 38		REV.			
		0					

Camini

Sarà valutato anche l'impatto delle emissioni convogliate provenienti dai camini.

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

Impianto - Camino
Topping U100 (F101) – E1
Vacuum U200 (F201) e Idrodesolforazione U1700 (F1701) – E11
Recuper zolfo Claus+TGTU (F1402) – E13

Tabella 3.1-3 - Impianti con emissioni convogliate nei rispettivi camini.

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.		AM-ST10002			
		Sh 19 of 38		REV.			
		0					

3.2. Campionamento

I campionamenti saranno effettuati con diverse tecniche funzionali alle diverse determinazioni:

- sacche per l'acquisizione dei campioni per le determinazioni olfattometriche;
- canister e radiello per l'acquisizione dei campioni per le determinazioni chimiche.

Campionamento per analisi olfattometrica

Per l'analisi olfattometrica i campionamenti saranno realizzati secondo le procedure indicate nella norma UNI EN 13725, utilizzando sacchetti di Nalophan™ che soddisfino le seguenti caratteristiche:

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

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

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

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

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT		
		SPC No.	AM-ST10002			
		Sh 20 of 38	REV.			
		0				

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

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

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

Il prelievo dei campioni sulle superfici delle vasche del sistema di trattamento acque di raffineria è stato effettuato per mezzo del sistema di campionamento Wind Tunnel (fig1). Tale sistema di campionamento inoltre è stato validato presso il Politecnico di Milano ed è conforme ai requisiti fissati dalla norma UNI EN 13725:2004. Il sistema Wind Tunnel è costituito da una camera di ventilazione in PET che è posizionata sulla superficie odorigena, all'interno della quale è insufflata, mediante una bombola, una determinata quantità di aria inodore. La camera di ventilazione riproduce i fenomeni di trasporto delle molecole odorigene dalla superficie odorigena verso l'atmosfera in condizioni di vento a velocità nota. Il campione di aeriforme odorigeno è prelevato mediante una pompa a depressione, introducendo nel condotto di uscita del sistema Wind Tunnel un tubo in PTFE collegato ad un apposito sacchetto in Nalophan™. Moltiplicando la concentrazione di odore (OUE/m3) del campione prelevato per la portata volumetrica di aria neutra (m3/s)

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLM		COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT	
	SPC No.		AM-ST10002			
	Sh 21 of 38		REV.			
		0				

insufflata nella camera di ventilazione del sistema Wind Tunnel e dividendo il risultato per l'area di base (m²) della camera di ventilazione stessa, si ottiene il flusso specifico di odore (OUE/(m²•s)). Infine, moltiplicando il flusso specifico di odore per l'area della superficie emissiva monitorata, si ottiene la portata di odore (OUE/s).

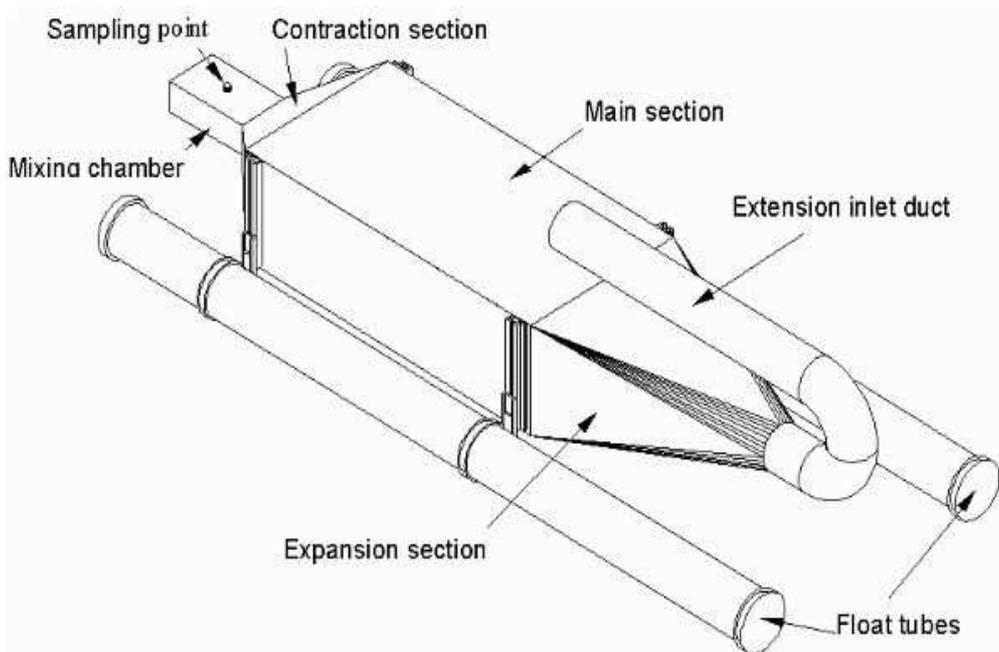


Figura 3.2-1- Wind Tunnel (2 m x 80 cm x 15 cm)

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.		AM-ST10002			
		Sh 22 of 38		REV.			
		0					

Campionamento per analisi chimica

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

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

1. I canister sono utilizzati per il campionamento finalizzato alle terminazioni analitiche dei VOC e dei composti organici solforati (es. mercaptani, solfuri, disolfuri). Sono sistemi che permettono il prelievo di aria in condizioni controllate. La superficie interna del canister viene inertizzata con un trattamento di silice fusa sulla superficie interna di acciaio inox. Una differenza di pressione tra un canister sotto vuoto (50-100 mTorr) e l'esterno, crea un flusso verso l'interno del canister medesimo. Per la preparazione al campionamento, o più in genere al riempimento, i canister vengono puliti con un sistema automatico e programmabile. La pulizia consiste in una serie di cicli di riempimento con azoto e successivo svuotamento. L'evacuazione avviene in due fasi, la prima utilizza una pompa a diaframma, la seconda una pompa rotativa molecolare che riduce il vuoto a livelli di 30 mTorr. Entrambe le pompe sono prive di olio, ciò consente di eliminare la necessità di trappole e consente il raggiungimento di bassi livelli di concentrazione richiesti per i VOC ed i composti solforati con l'ulteriore vantaggio del mantenimento di un alto livello di pulizia del canister e riduzione del rumore di fondo del MS detector. Durante la pulizia, la temperatura dei canister è innalzata fino a 100°C mediante l'applicazione di apposite bende riscaldanti. Tale accorgimento consente la rimozione di elementi semivolatili più pesanti eventualmente introdotti nelle fasi di campionamento. Il riempimento, la preparazione degli standard e la pulizia dei canister è effettuata con azoto di elevata purezza. Il sistema consente inoltre di umidificare l'azoto con acqua bidistillata, la cui importante funzione è quella di saturare con molecole d'acqua gli eventuali siti attivi ancora presenti sulla superficie interna del canister.
2. Campionatori Radiello per l'H₂S. La tecnologia del Radiello® prevede una geometria radiale brevettata dalla fondazione Salvatore Maugeri di Padova; questo tipo di geometria, permette di eseguire dei campionamenti di gas, per l'alta superficie diffusiva. Sono in grado di adsorbire sostanze organiche presenti nell'aria con una velocità controllata dalla sola diffusione molecolare delle specie chimiche captate, non risente della velocità dell'aria, è poco o nulla sensibile alle condizioni atmosferiche per

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT		
		SPC No.	AM-ST10002			
		Sh 23 of 38	REV.			
		0				

l'idrorepellenza del corpo diffusivo e di conseguenza la portata di campionamento risulta costante, nota e soprattutto riproducibile.

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

Il campionatore a diffusione è una scatola chiusa, cilindrica, nella quale una delle due facce piane è "trasparente" alle molecole gassose e quella opposta le adsorbe. La prima è chiamata superficie diffusiva, la seconda superficie adsorbente (rispettivamente S ed A nella figura 3.2.2 sotto).

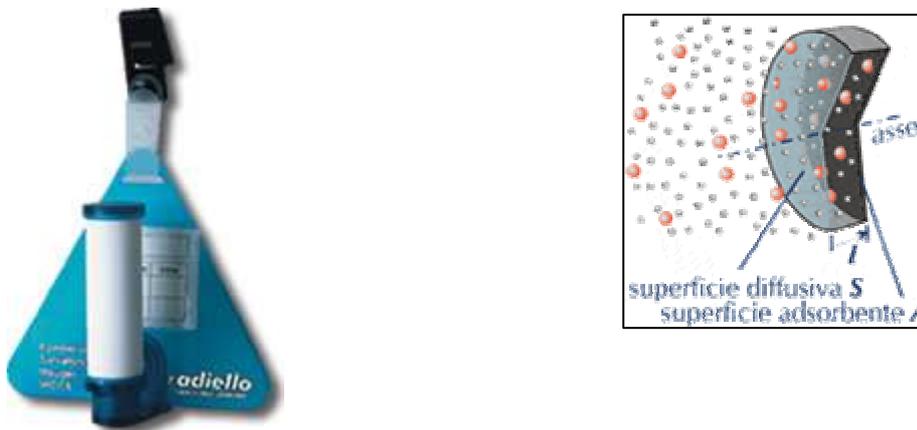


Figura 3.2-2- Radiello

Sotto il gradiente di concentrazione dC/dl , le molecole gassose attraversano S diffondendo verso A, lungo il percorso l parallelo all'asse della scatola. Quelle adsorbibili vengono trattenute da A in base all'equazione di bilancio di massa:

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

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

Se C è la concentrazione alla superficie diffusiva e C_0 quella sulla superficie adsorbente, l'integrale della [1] diventa:

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.		AM-ST10002			
		Sh 24 of 38		REV.			
		0					

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

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

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

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

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

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

È stato utilizzato uno specifico campionatore Radiello per l'H₂S per il quale la cartuccia adsorbente è in polietilene microporoso impregnato di acetato di zinco.

Tutti i campionatori diffusivi sono stati esposti nelle sorgenti e nei recettori, contemporaneamente, per intervalli di tempo che dipende dalla tipologia di sorgente e di conseguenza dalla tipo di emissione.

Determinazione condizioni vento in fase di campionamento

Al fine di determinare le condizioni meteo locali durante la fase di campionamento con particolare riferimento alla direzione e velocità del vento sarà utilizzato un anemometro portatile ad elica con le seguenti caratteristiche:

- precisione ± 0,1 m/s
- limite di rilevabilità 0,1 m/s.

Campionamento nei recettori sensibili

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.		AM-ST10002			
		Sh 25 of 38		REV.			
		0					

Sui recettori sensibili rappresentati dai centri abitati di Busalla e di Sarissola saranno individuati i recettori sensibili, intesi come aree densamente popolate ovvero punti nei quali in passato sono stati segnalati fastidi olfattivi. Sarà quindi effettuato un campionamento al fine di valutare un possibile apporto dovuto alla raffineria.

Sono stati previsti n. 3 punti di campionamento nel centro abitato di Busalla e n. 3 punti di campionamento nel centro abitato di Sarissola.

In definitiva i punti da campionare sono riportati nella tabella 3.2-1 seguente:

Numero punti di campionamento		
FASE	n° punti	Descrizione
Carico bitume	1	Attività di caricamento bitume
Impianto zolfo	1	aria ambiente in prossimità impianto zolfo
Trattamento acque	5	API raffineria API ex-PPI API Boccarda Vasca equalizzazione Flottatore
Camini	3	E1 E11 E13
Serbatoi	8	Greggio Olio combustibile Gasolio Virgin nafta Bitume Semilavorato Biodiesel S106 e S107 contenenti acque di processo
Recettori sensibili Busalla	3	
Recettori sensibili Sarissola	3	
Totale punti di campionamento	24	

Tabella 3.2-1 Punti di campionamento previsti dal Piano di Monitoraggio Odori

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.		AM-ST10002			
		Sh 26 of 38		REV.			
		0					

3.3. Analisi olfattometrica

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

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

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

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

Oltre alla metodologia di analisi anche la struttura del laboratorio olfattometrico deve rispettare i requisiti descritti nella Norma UNI EN13725:2004.

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

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

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

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.		AM-ST10002			
		Sh 27 of 38		REV.			
		0					

3.4. Analisi chimica

Per ogni punto campionato si procederà all'analisi chimica per la caratterizzazione e quantificazione dei composti presenti nel campione gassoso.

Analisi H₂S

Per l'analisi dell'H₂S è stata utilizzata la metodica spettrofotometrica come descritto in dettaglio su http://www.radiello.it/italiano/h2s_it.htm.

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

Analisi composti organici

Per l'analisi dei composti organici sarà utilizzata le seguenti tecniche analitico-strumentale:

- GC/MS accoppiata a desorbitore termico dotato di criofocalizzatore;
- GC/AED accoppiata a desorbitore termico dotato di criofocalizzatore.

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT		
		SPC No.	AM-ST10002			
		Sh 28 of 38	REV.			
		0				

3.5. Quantificazione emissioni odorigene

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

Vasche

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

Serbatoi

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

La stima dei COV si ottiene con l'utilizzo del software TANKS 4.0.9 (EPA), mentre per la stima delle proprietà dei prodotti sarà utilizzato l'applicativo Hysys della AspenTech.

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

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

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

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

Camini

Attraverso il valore di portata dei fumi si determina il valore della portata di odore in OU/s.

3.6. Valutazione composti odorigeni ed individuazione molecole traccianti

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT		
		SPC No.	AM-ST10002			
		Sh 29 of 38	REV.			
		0				

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

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

Individuazione traccianti

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

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

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

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

3° fase: per i composti rimasti verranno calcolati gli ODOR INDEX (O.I.), che rappresenta la misura del potenziale di una sostanza di causare problemi di odore. Si calcola mediante il rapporto dimensionale tra la tensione di vapore (espressa in ppm) di una sostanza e la sua soglia di riconoscimento (OT100%):

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

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

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

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.		AM-ST10002			
		Sh 30 of 38		REV.			
		0					

Si ritengono poco odorosi composti il cui O.I. è inferiore a 10⁴ (ad esempio alcani ed alcoli a basso peso molecolare), mentre i mercaptani, composti molto odorigeni, possono raggiungere valori do O.I. di 10⁹. In figura 4.6-1 si riporta una delle classificazioni in base agli Odor Index delle diverse classi chimiche.

<p>O.I. > 10⁶:</p>	<p>mercaptans alkenes sulfides butyrates acrylates aldehydes ethers alkylamines</p>	} of low molecular weight
<p>O.I. between 10⁴ and 10⁶:</p>	<p>di-alkylamines tri-alkylamines higher ethylesters carboxylic acids aldehydes ethers alcohols</p>	} of high molecular weight
<p>O.I. < 10⁴:</p>	<p>alkanes acetates BTX-aromatics lower alcohols phenolics</p>	

Figura 3.6-1: Classificazione delle classi chimiche in relazione al loro Odor Index (a 20°C) – fonte: Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals (Table 13).

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.		AM-ST10002			
		Sh 31 of 38		REV.			
		0					

3.7. Caratterizzazione della turbolenza atmosferica e simulazione della dispersione delle sostanze odorigene

Studio delle variabili micro meteorologiche della turbolenza

A partire dalle grandezze anemologiche e dai parametri micrometeorologici, forniti dalle centraline della rete di monitoraggio della Provincia di Genova e da quelle della IPLOM, che caratterizzano la turbolenza dello strato limite atmosferico, verranno messe in luce le caratteristiche salienti del sito in studio nel periodo temporale di interesse.

Saranno evidenziate le variazioni di tali parametri con le ore e le stagioni, mostrando quanto sia efficace l'organizzazione in grafici di queste grandi quantità di dati, ma soprattutto come dallo studio di questi si possa qualitativamente dedurre la capacità dispersiva di un dato sito geografico in funzione dell'ora del giorno e della stagione, ancora prima di conoscere l'emissione odorigena e di adottare un modello di dispersione.

Le principali grandezze che verranno studiate con andamento stagionale sono:

- Rose dei venti
- Velocità del vento
- Radiazione solare netta
- Flusso di calore specifico
- Velocità di attrito
- Reciproco della Lunghezza di Monin-Obukhov
- Altezza di miscelamento
- Velocità di scala convettiva

Attraverso questo studio si potrà prevedere, ipotizzando delle emissioni di odore sempre costanti nel tempo, quali siano le aree circostanti alla raffineria su cui l'impatto di queste emissioni sia maggiore e quali le ore del giorno e le stagioni meno favorevoli alla dispersione degli odori.

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.	AM-ST10002				
		Sh 32 of 38		REV.			
		0					

Studio della dispersione degli odori in atmosfera

Per studiare la dispersione degli inquinanti in atmosfera e prevederne gli effetti sulla popolazione locale, si fa uso di modelli matematici diffusionali. Essi forniscono gli algoritmi per il calcolo delle concentrazioni di inquinante nell'area intorno alla sorgente, tenendo conto di vari fattori che caratterizzano la fonte, il sito d'indagine ed i recettori.

Il risultato di una simulazione modellistica è sempre affetto da errore dovuto al fatto che i modelli non risultano mai completamente aderenti alla realtà fisica, a causa delle varie ipotesi semplificative e delle correlazioni semiempiriche che si introducono per descrivere i fenomeni atmosferici e poter risolvere le complesse equazioni che governano il moto degli effluenti. A questa incertezza intrinseca del modello si associa poi quella relativa ai dati in ingresso, in particolare ai dati sulle emissioni ed ai parametri meteorologici.

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

Alcuni recenti modelli di simulazione sono in grado di trattare gli odori analogamente ai classici inquinanti atmosferici, richiedendo in input il flusso specifico di odore emesso dalla/e sorgente/i (OU/m² sec o OU/sec) e fornendo come output i valori di concentrazione di odore nell'area circostante (OU/m³).

Essi consentono di:

- costruire mappe di isoconcentrazione di odore (media o massima), dalle quali effettuare valutazioni dirette dell'impatto olfattivo sulla popolazione, per esempio definendo l'area d'influenza della sorgente (fin dove è percepibile l'odore, ovvero dove la concentrazione di odore è maggiore della soglia olfattiva, $Cod > C_{threshold} = 1 \text{ OU/m}^3$);
- definire la frequenza con cui la concentrazione ambientale di odore supera la soglia olfattiva (1 OU/m³), in corrispondenza di ciascun recettore;
- valutare i massimi di concentrazione piuttosto che i valori medi, e di definire tempi di mediazione brevi,.

Pur costituendo uno strumento utile per la valutazione dell'impatto olfattivo, tali applicazioni sono affette da incertezza, dovuta principalmente all'approssimazione delle misure di flusso specifico di odore (e

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.		AM-ST10002			
		Sh 33 of 38		REV.			
		0					

quindi dei valori dei fattori di emissione), e all'assunzione che l'odore emesso dalla sorgente si comporti in modo conservativo: i modelli generalmente assumono che, una volta liberati in atmosfera, i singoli odoranti seguano lo stesso destino, senza dare luogo a fenomeni di deposizione o trasformazione chimica, mantenendo tra loro rapporti di concentrazione costanti durante il trasporto in atmosfera (tutte le specie subiscono la stessa diluizione); inoltre, si assume che, nel tragitto tra sorgente e recettori, l'odore non subisca, a parte la diluizione, alcuna modificazione delle sue proprietà (intensità, natura, ecc.).

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

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

Lo scopo principale dell'applicazione dei modelli di dispersione per le emissioni odorogene è quindi di fornire uno strumento utile per:

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

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.	AM-ST10002				
		Sh 34 of 38		REV.			
		0					

Modello di dispersione utilizzato CALPUFF

Il modello scelto per la trattazione e lo studio della dispersione degli odori in atmosfera per il sito cui il piano di monitoraggio in oggetto si riferisce è il modello di dispersione CALMET-CALPUFF. Esso è un modello Lagrangiano Gaussiano a puff, non stazionario, multistrato e multispecie, le cui caratteristiche principali sono:

- capacità di trattare sorgenti puntuali, lineari, areali, di volume, con caratteristiche variabili nel tempo (flusso di massa dell'inquinante, velocità di uscita dei fumi, temperatura, ecc.);
- notevole flessibilità relativamente all'estensione del dominio di simulazione, da poche decine di metri (scala locale) a centinaia di chilometri dalla sorgente (mesoscala);
- capacità di trattare situazioni meteorologiche variabili e complesse, come calme di vento, parametri dispersivi non omogenei, effetti vicino alla sorgente, come transitional plume rise (innalzamento del plume dalla sorgente), building downwash (effetti locali di turbolenza dovuti alla presenza di ostacoli lungo la direzione del flusso), partial plume penetration (parziale penetrazione del plume nello strato d'inversione), fumigation;
- capacità di trattare condizioni di orografia complessa e caratterizzate da una significativa rugosità, nelle quali gli effetti della fisionomia del terreno influenzano la dispersione degli inquinanti;
- capacità di trattare effetti a lungo raggio quali le trasformazioni chimiche, trasporto sopra l'acqua ed interazione tra zone marine e zone costiere;
- possibilità di applicazione ad inquinanti inerti e polveri, soggetti a rimozione a secco o ad umido, ed a inquinanti reagenti: si possono considerare la formazione di inquinanti secondari, il fenomeno di smog fotochimico, ecc;
- possibilità di trattare emissioni odorigene.

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

- possibilità di trattare gli odori in modo analogo ai comuni inquinanti atmosferici, introducendo un flusso specifico dalla sorgente in OU/tempo, ed ottenendo in output la distribuzione della concentrazione in OU/m³ nel dominio di studio;

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.		AM-ST10002			
		Sh 35 of 38		REV.			
		0					

- possibilità di trattare condizioni meteorologiche ed orografiche complesse quali quelle dell'area d'indagine.

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

1. CALMET: processore meteorologico in grado di ricostruire campi tridimensionali di vento e temperatura; esso fornisce il file meteorologico dato in input al modello CALPUFF ;
2. CALPUFF: modello di dispersione non stazionario "a puff", che richiede in input un file di dati meteorologici e fornisce in output il file con i valori orari delle concentrazioni di inquinante in tutti i punti della griglia e in eventuali recettori discreti stabiliti dall'utente;
3. 3D-ANALYST: postprocessore che elabora l'output primario di CALPUFF per ottenere i risultati nel formato richiesto dall'utente (periodi di mediazione diversi, concentrazioni massime, frequenze di superamento di determinate soglie).

Calibrazione del Modello

Al fine di calibrare il sistema di simulazione è necessario definire il tracciante della raffineria, la cui emissione verrà fornita dalla stessa raffineria mentre il dato di immissione dovrà essere misurato dalla maggior parte delle centraline della rete di monitoraggio della Provincia di Genova.

Per definire tale indicatore è consigliato utilizzare i seguenti criteri:

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

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT		
		SPC No.	AM-ST10002			
		Sh 36 of 38	REV.			
		0				

Richiesta Dati di Input al Modello di Dispersione

Per l'implementazione del modello nel dominio in studio, Iplom dovrà rendere disponibili i seguenti dati:

- dati meteo di tutte le centraline (almeno due) presenti nell'area in studio (di Iplom e Provincia di Genova);
- eventuali dati meteo profilometrici (anche se presenti in prossimità dell'area in studio);
- mappe rappresentative della raffineria (in formato dwg o dxf)
- dati di deposizione al suolo delle centraline presenti nell'area in studio tali da garantire una distribuzione di dati immissivi rappresentativa (di Iplom e Provincia di Genova);
- dati geometrici ed emissivi delle sorgenti puntuali ed areali della raffineria.

In dettaglio il processore meteorologico CALMET, necessita di una notevole quantità di dati in input, esso prevede tre file principali:

1. ***SURF.DAT*** (dati di superficie)
2. ***UPn.DAT*** (dati profilometrici)
3. ***GEO.DAT*** (dati orografici e uso suolo)

Il file ***SURF.DAT*** è il primo file obbligatorio in input al processore meteo CALMET, esso è realizzato dal preprocessore dati al suolo SURFACE che necessita dei seguenti dati meteorologici:

- Temperatura dell'aria
- Direzione del vento
- Velocità del vento
- Radiazione globale
- Piovosità
- Pressione atmosferica
- Umidità relativa
- Copertura nuvolosa

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLOM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT		
		SPC No.	AM-ST10002			
		Sh 37 of 38	REV.			
		0				

Successivamente il preprocessore *SURFACE* genera anche un altro file SURF.PRN propedeutico al secondo file obbligatorio UPn.DAT in input a CALMET.

Il file *UPn.DAT* è prodotto dal preprocessore *EXTRAPOLATE* che genera i profili verticali teorici di grandezze meteorologiche a partire dai valori misurati al suolo. Il preprocessore *EXTRAPOLATE* necessita di un file di input, come detto precedentemente, che viene preparato dal preprocessore *SURFACE* appunto il file SURF.PRN. Tutto questo in assenza di dati profilometrici reali. Infatti il file UPn.DAT può essere generato anche da un altro preprocessore *UPPERAIR* a partire da dati profilometrici misurati (es. stazioni aeronautiche militari). Il programma consente la formattazione di un file alla volta a partire da dati misurati in formato FSL (formato standard adottato dall'Aeronautica Militare Italiana). Il procedimento di estrapolazione riguarda le seguenti variabili:

- Velocità del vento
- Direzione del vento
- Temperatura
- Pressione

Per la preparazione del dominio orografico e di uso suolo viene utilizzato il preprocessore *LANDUSE* che consente di estrarre dati di orografia, uso suolo, rugosità superficiale, albedo, rapporto di Bowen, flusso di calore del suolo, flusso di calore antropico e indice di superficie fogliare. *LANDUSE* produce il file *GEO.DAT*.

Per quanto concerne il dato emissivo una volta individuato il tracciante la raffineria dovrà fornire i seguenti dati:

- Sorgenti puntuali (camini):
 - Coordinate (WGS84)
 - Quota (m)
 - Portata camini (Nm³/h)

 SARTEC SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE	MONITORAGGIO ODORI RAFFINERIA IPLM	COMMESSA / JOB		UNITÀ / UNIT			
		SPC No.	AM-ST10002				
		Sh 38 of 38		REV.			
		0					

- Flusso di massa sostanza tracciante (t/anno o g/s)
- Temperatura fumi (°C)
- Velocità uscita fumi (m/s)
- Diametro camino (m)
- Altezza camino (m)

- Sorgenti areali (serbatoi o vasche):
 - Coordinate (WGS84)
 - Quota (m)
 - Flusso di massa sostanza tracciante (g/s*m2)
 - Estensione areale.