



Società Consortile per Azioni con sede legale in Milazzo (ME)
98057 - Contrada Mangiavacca
Capitale Sociale Euro 171.143.000,00 interamente versato
Codice Fiscale e Partita IVA: 04966251003
C.C.I.A.A. di Messina - R.E.A. n° 171213

Casella Postale n.178
Telefax: 090 9232200
Telefono: 090 9232.1 (selezione passante)



Riferimenti da citare nella risposta

Prot. 115/DIRGE/MS/ab

Milazzo, 29.12.2011

RACCOMANDATA A/R



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

E.prot DVA-2012-0000533 del 10/01/2012

Spett.le
Ministero dell'Ambiente e della Tutela
del Territorio e del Mare
Direzione Generale per le Valutazioni
Ambientali
Via Cristoforo Colombo, 44
00147 ROMA

Spett.le
Istituto Superiore per la Ricerca
Ambientale
Via Vitaliano Brancati, 48
00144 ROMA

Oggetto: Decreto DVA-DEC-2011-0000042 - Autorizzazione Integrata Ambientale per l'esercizio della Raffineria di Milazzo S.C.p.A. sita nei comuni di Milazzo e San Filippo del Mela - Invio documentazione in ottemperanza agli adempimenti previsti del decreto

Con riferimento al decreto in oggetto, in ottemperanza agli adempimenti prescritti, si invia allegato alla presente lo Studio sul potenziale emissivo del Trattamento Acque di Processo (TAP) della Raffineria di Milazzo relativo alla prescrizione di cui all'art. 1 c. 14.

Si allega inoltre alla presente anche la relativa attestazione del pagamento della tariffa prevista dall'art. 1 comma 18 del decreto A.I.A., tariffa di cui al Decreto interministeriale 24 aprile 2008.

Distinti saluti.

All: c.s.

Raffineria di Milazzo S.C.p.A.
Il Direttore Generale
Dott. Marco Saetti



**Studio sul potenziale
emissivo del Trattamento
Acque di Processo (TAP)
della Raffineria di Milazzo**

Raffineria di Milazzo S.C.p.A.

INDICE

Sezione	N° di Pag.
INTRODUZIONE E OBIETTIVI.....	1
1. CARATTERIZZAZIONE DELLE SOSTANZE ODORIGENE	2
1.1. Il valore di soglia olfattiva	2
1.2. Intensità olfattiva.....	5
1.3. Diffusibilità	7
1.4. Il tono edonico	7
2. LA RAFFINERIA DI MILAZZO	11
2.1. Breve descrizione del ciclo produttivo	11
2.2. Descrizione dell'unità di Trattamento Acque di Processo (TAP).....	12
3. CATALOGAZIONE DEI COMPOSTI PRESENTI IN RAFFINERIA; TOC, INDICI TLV E FATTORI DI RISCHIO	15
4. CAMPAGNE DI INDAGINE E RISULTATI	22
4.1. Prima campagna di monitoraggio (Marzo-Settembre 2008)	22
4.1.1. Prima fase.....	23
4.1.2. Seconda fase.....	26
4.2. Seconda campagna di monitoraggio (Luglio – Ottobre 2009).....	29
4.2.1. Identificazione molecole e modalità di standardizzazione	31
4.2.2. Risultati della seconda campagna di monitoraggio	40
5. CONCLUSIONI.....	49

Allegati

Allegato 1 – Ubicazione punti di monitoraggio della campagna Marzo – Settembre 2008



INTRODUZIONE E OBIETTIVI

Il presente documento è lo stralcio di uno studio sul potenziale emissivo dell'impianto di Trattamento Acque di Processo (TAP) che la Raffineria di Milazzo ha effettuato in collaborazione con l'Università di Messina.

L'obiettivo dello studio è stato quello di identificare i meccanismi di diffusione delle emissioni potenzialmente odorigene relative all'impianto di Trattamento Acque di Processo (TAP) della Raffineria di Milazzo.

A tal fine sono state eseguite specifiche campagne di monitoraggio che hanno permesso di indentificare le principali sorgenti emissive presenti nell'impianto, di effettuare la speciazione chimica delle relative emissioni rilevando le sostanze con maggiore potenziale odorigene e di individuare gli eventuali meccanismi di diffusione delle stesse.

1. CARATTERIZZAZIONE DELLE SOSTANZE ODORIGENE

L'odore è un fenomeno complesso da definire, non solo per la vasta gamma di sostanze potenzialmente responsabili del fenomeno odorigeno, ma soprattutto perché la potenzialità osmogena di un composto dipende da diversi fattori:

- Oggettivi, propri della sostanza (volatilità, idrosolubilità);
- Soggettivi (fisiologico e psicologico dell'osservatore);
- Ambientali (T, P, umidità relativa dell'aria, velocità e direzione dei venti).

Le principali caratteristiche di un odore sono le seguenti:

- Percettibilità o valore della soglia olfattiva;
- Intensità;
- Diffusibilità;
- Tono edonico.

Di seguito vengono illustrate tali caratteristiche.

1.1. Il valore di soglia olfattiva

L'odore è strettamente correlato alla presenza di diverse sostanze: alcune di esse sono nocive o tossiche per la salute umana, se presenti in determinate concentrazioni. A tal proposito si considera un parametro definito limite di soglia, il cui valore viene impostato in base al tipo di stimolo che la miscela suscita nell'uomo.

Vi sono diversi tipi di soglia legati alla percezione dell'odore:

- *Soglia di percezione assoluta o di rilevabilità*: concentrazione a cui è certa la rilevabilità dell'odore. Viene indicata con la sigla ATC (Absolute Threshold Concentration) o con l'equivalente TOC (Threshold Odour Control), più comunemente indicato con la sigla OT (Odor Threshold);
- *Soglia di riconoscimento delle sostanze responsabili dell'odore*: concentrazione a cui un individuo è in grado non solo di rilevare l'odore ma anche di riconoscere le sostanze responsabili;
- *Soglia di fastidio o di contestazione*: concentrazione a cui un odore viene percepito come sgradevole.

Tali soglie olfattive rappresentano pertanto la percentuale di un gruppo di persone che riconosce la presenza di un odore.

In particolare l'OT (Odor Threshold) viene definito come la concentrazione minima percepibile da almeno il 50% della popolazione esposta. Quindi, tale parametro indica

che se una sostanza è presente ad una concentrazione \geq alla sua soglia di odore, questa verrà rilevata nell'atmosfera circostante.

Viceversa, se la concentrazione di una sostanza risulta \leq al suo valore di TOC, essa non produrrà alcun effetto, né provocherà alcuno stimolo olfattivo sulla popolazione.

Fondamentale importanza riveste il parametro TLV (Threshold Limit Value), utilizzato come indicatore di tossicità negli ambienti di lavoro.

Il TLV è definito come la concentrazione massima di una sostanza a cui un lavoratore può essere esposto durante le 8 ore lavorative di 5 giorni la settimana, per 50 settimane l'anno, oltre cui può provocare effetti nocivi.

Questo parametro tossicologico è importante poiché fa riferimento a definite sostanze chimiche ed al loro rapporto con un lavoratore esposto.

A tal proposito, viene introdotto il rapporto TLV-OT: se questo rapporto è superiore all'unità, l'odore sarà percepito prima che una data sostanza possa produrre effetti tossici.

Il parametro così definito rappresenta un riferimento sufficientemente oggettivo tra la molestia che una sostanza può provocare e la sua tossicità.

La Tabella 1 riporta alcune sostanze tipo con i relativi valori di TLV, OL ed il relativo rapporto.

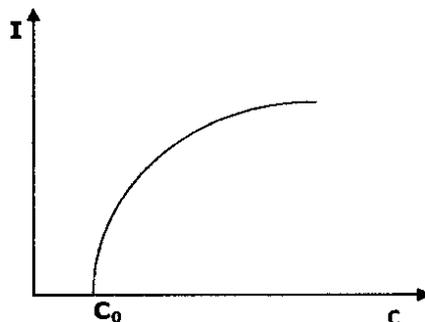
Tabella 1: OT, TLV e loro rapporto per alcune sostanze tipo

Composto	Sensazione odorosa	100% OT ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	TLV ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Rapporto OT/TLV
Idrogeno solforato	Uova marce	1,4	14000	0,00
Solfuro di carbonio	Solfuro	60	3240	0.02
Dimetilsolfuro	Legumi in decomposizione	258	-	
Metilmercaptano	Cavolo marcio	70	1000	0.07
Acido acetico	Aceto	4980	25000	0,20
Acido propionico	Rancido, pungente	123	30000	0.00
Acido butirrico	Burro rancido	73	-	
Acido valerico	Sudore traspirazione	3	-	
Ammoniaca	Pungente	38865	18000	2,16
Metilammina	Pesce avariato	3867	12000	0.32
Dimetilammina	Pesce avariato	9800	24000	0.41
trimetilammina	Pesce avariato	11226	9200	1.22
Formaldeide	Paglia/fieno pungente	1247	370	3,37
Acetaldeide		549	180000	0.00
Acroleina	Bruciato, pungente	46560	230	202.43
propionaldeide		193	-	

1.2. Intensità olfattiva

Altro parametro necessario a descrivere un odore è l'intensità, intesa come forza dello stimolo olfattivo, correlata alla concentrazione di odorante, come si evidenzia nella Figura 1. che costituisce solo una rappresentazione qualitativa:

Figura 1: Andamento qualitativo dell'intensità in funzione della concentrazione



Gli algoritmi matematici per correlare l'intensità alla concentrazione sono diversi. Di seguito ne vengono riportati due tra quelli più noti:

$$I = K_w \log \frac{C}{C_0}$$

La relazione riportata sopra è stata definita da Weber–Fechner e viene applicata per gli organi sensitivi.

- I = intensità della percezione olfattiva;
- K_w = costante di Weber, caratteristica della sostanza;
- C = concentrazione di odorante;
- C_0 = concentrazione di odorante alla soglia di percettibilità.

La seconda relazione è quella proposta da Stevens:

$$I = K_s (C - C_0)^n$$

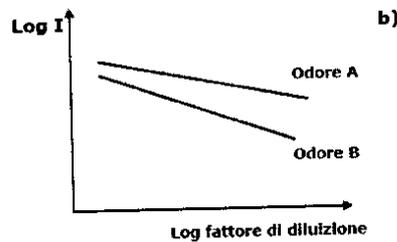
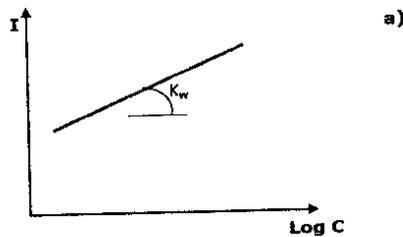
K_s e n sono le costanti di Stevens in funzione della sostanza considerata, è quindi necessario determinarle sperimentalmente ed in ogni caso $0 \leq n \leq 1$.

Nel caso in cui si utilizzi l'equazione di Weber–Fechner è conveniente riportare l'intensità in funzione del logaritmo della concentrazione. Da questa relazione si ricava una retta da cui si calcola la costante sperimentale K_w (Fig. 2.a).

Se invece si rappresenta il logaritmo dell'intensità in funzione del logaritmo del fattore di diluizione (Fig. 2.b) si ottengono delle rette decrescenti specifiche per ogni composto osmogeno, la cui pendenza viene detta ***persistenza***.

Confrontando le rette di diverse sostanze, si possono paragonare le diluizioni necessarie per ridurle della stessa intensità: *minore è l'inclinazione e maggiore risulta il fattore di diluizione.*

Figura 2: Andamento dell'intensità in funzione a) della concentrazione su un diagramma semilogaritmico; b) del fattore di diluizione per due diverse sostanze



La trattazione esposta finora è valida solo sotto il profilo esclusivamente qualitativo.

Nel caso in cui si voglia quantificare l'intensità, vengono proposte diverse scale che contengono da tre a dieci categorie; la più usata è quella che ne propone sei (vedi Tabella 2).

Tabella 2: Scala di intensità a sei gradi

Forza	Descrizione
0	Nessun odore
1	Odore appena avvertito
2	Odore avvertito riconoscibile in accordo alla sua qualità
3	Odore facilmente rilevabile
4	Odore forte
5	Odore molto forte

L'intensità di un odore viene espressa come **livello di odore (Lod)**, misurato in decibel (dB), in analogia con il livello di intensità sonora:

$$Lod = 10 \cdot \text{Log} \frac{c}{c_0} \quad [\text{dB}]$$

In olfattometria viene spesso utilizzata una relazione analoga, in cui una funzione logaritmica si ottiene dal valore della media geometrica della soglia di percezione individuale di ogni "panelist" (Z_{ITE}):

$$Lod = 10 \cdot \text{Log } Z_{ITE} \text{ [dB]}$$

Le concentrazioni vengono spesso espresse in unità arbitrarie che sostituiscono quelle tradizionali, come la massa od il numero di moli riferite al volume.

Tra queste è di rilevante importanza il **numero di odore (TON, Treshold Odor Number)**, definito come il numero di diluizioni con aria de-odorizzata fino a ridurre la concentrazione della sostanza alla soglia di percettibilità:

$$TON = \frac{A + B}{A} \quad \left(\frac{ou}{m} \right)$$

A = ml di campione odoroso;

B = ml di aria de-odorizzata necessaria affinché la miscela raggiunga la soglia di percettibilità.

1.3. Diffusibilità

La tensione di vapore di una specie chimica rappresenta un parametro identificativo della capacità di diffusione di un elemento o di un composto, anche se è opportuno analizzarla congiuntamente alla soglia olfattiva. È pertanto opportuno introdurre il cosiddetto O.I. (Odour Index), definito come il rapporto (adimensionale) tra la tensione di vapore della sostanza, in ppm, e la soglia (100%) della sostanza stessa, sempre in ppm. Sono considerati potenzialmente poco odorosi i composti il cui O.I. è inferiore a 10^5 (alcani, alcoli a basso peso molecolare), mentre i composti con O.I. più elevati sono i mercaptani, il cui O.I. può raggiungere un valore di 10^9 .

La diffusibilità è un parametro importante soprattutto per quanto concerne la cosiddetta **pervasività** degli odori, ossia la capacità di certe classi di analiti di diffondere verso l'alto maggiormente rispetto ad altre, che per tale motivo comportano maggiori problemi di impatto sulle zone circostanti.

1.4. Il tono edonico

Il tono edonico indica il grado di accettabilità che uno stimolo olfattivo può provocare in termini di gradevolezza (positivo), sgradevolezza (negativo) od indifferenza (neutralità). Di conseguenza è possibile cercare di classificare gli odori basandosi sulla qualità.

Diversi studi sono stati condotti per cercare di stabilire una scala del tono edonico.

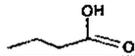
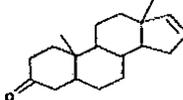
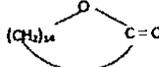
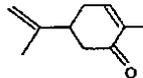
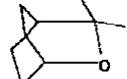
La classificazione più conosciuta è quella proposta da H. Zwaardemaker che distingue nove classi di odore, come riportato nella Tabella 3.

Tabella 3: Odori primari identificati da H. Zwaardemaker

<i>Sensazione</i>	<i>Associazione</i>
Etereo	Frutta
Aromatico	Chiodi di garofano
Balsamico	Fiori
Ambrosio	Muschio
Agliaceo	Cloro
Empireumatico	Caffè tostato
Caprilico	Formaggio
Repellente	Belladonna
Fetido	Corpi in decomposizione

Un'altra classificazione è quella proposta da Pelosi che identifica otto odori primari, dove per primari si intendono quelle sostanze con una forma che ben si adatta al recettore specifico, ma che interagisce poco con altri recettori.

Tabella 4: Odori primari identificati da Pelosi

Odore	odorante primario	Soglia normale (ppb)
Sudore		120
Sperma		20
Fesce	$(CH_2)_2N$	0.47
Maltato		1.8
Urina		0.18
Muschiato		1.8
Mentolato		43
Canfora		21

In generale, i composti odorosi possono essere raggruppati con modalità diverse:

- per famiglia (composti azotati, solforati, insaturi, ossigenati, alogenati), come nella Tabella 5;

Tabella 5: Principali famiglie di composti osmogeni

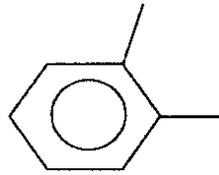
Gruppo di composti	composto	Sensazione olfattiva	Formula chimica
Composti solforati	Idrogeno solforato	Uova marce	H ₂ S
	metilmercaptano	Cavolo in decomposizione	CH ₃ SH
	etilmercaptano	Cavolo in decomposizione	CH ₃ CH ₂ SH
	dimetilsolfuro	Vegetali in decomposizione	(CH ₃) ₂ S
	diethylsolfuro	Vegetali in decomposizione	(CH ₃ CH ₂) ₂ S
	Solfuro di carbonio	Dolciastro pungente	CS ₂
	Solfuro di difenile	Gomma bruciata	(C ₆ H ₅) ₂ S
Composti azotati	Ammoniaca	pungente	NH ₃
	metilammina	pesce	CH ₃ NH ₂
	dimetilammina	pesce	(CH ₃) ₂ NH
	trimetilammina	pesce	(CH ₃) ₃ N
	scatolo	Fecale nauseabonda	C ₉ H ₇ N
	piridina	disgustoso	C ₅ H ₅ N
	indolo	Fecale nauseabonda	C ₈ H ₇ N
Acidi organici	acetico	aceto	CH ₃ COOH
	butirrico	Burro rancido	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH
aldeidi	Butirrica	Pungente, rancido	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO
	isovalerianica	mela	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO
	acroleina	Pungente e penetrante	CH ₂ =CHCHO

- per gruppi funzionali (aldeidico -CHO, carbonilico -CO, carbossilico -COOH, amminico -NH₂, idrossilico -OH, solfidrico -SH);
- per struttura: semplici differenze strutturali possono comportare cambiamenti qualitativi delle proprietà dell'odorante. Ad esempio una stessa classe di derivati con la stessa o simile funzionalità può presentare odori diversi. Secondo tali presupposti gli odori sono stati classificati mediante i descrittori semantici, tipizzati come indicato di seguito:

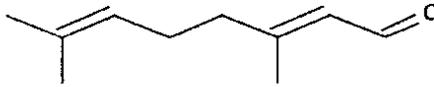
1. Speziati: anello benzenico con sostituyente in posizione para;



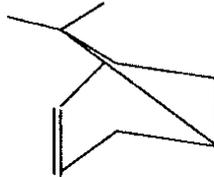
2. Floreali: anello benzenico con sostituyente in posizione orto;



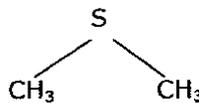
3. Fruttati: con disposizione biforcata;



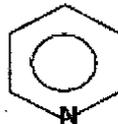
4. Resinosi: le funzionalità sono all'interno dell'anello;



5. Bruciati: composti contenenti zolfo;



6. Fetidi: la molecola ha struttura eterociclica ad anello piano;



- per forma: che correla la forma geometrica della molecola con l'odore (Tabella 6);

Tabella 6: Correlazione forma/odore

<i>Forma</i>	<i>odore</i>
Sferica	Canfora
Discoidale	Muschio
Romboidale	Fiori
Cuneo	Menta
rettangolare	etere

- per la grandezza dell'anello, come nel caso dei composti macrociclici:
 - C₁₃ legno;
 - C₁₄₋₁₆ muschio;
 - C₁₇₋₁₈ zibetto.

2. LA RAFFINERIA DI MILAZZO

2.1. Breve descrizione del ciclo produttivo

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

Le unità primarie della Raffineria consistono in:

- *due unità di Distillazione Atmosferica (Topping 3 e 4);*
- *un'unità di Distillazione sotto Vuoto (Vacuum).*

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

- i residui atmosferici prodotti dalla lavorazione di particolari greggi dolci paraffinici ed i distillati pesanti recuperati da altri impianti di conversione, importati o ottenuti dalla lavorazione al Vacuum dei greggi a basso zolfo vengono alimentati all'unità di Cracking Catalitico a letto Fluidico (FCC) del tipo "riser cracking". Esso opera in modo da produrre una rottura (cracking) delle molecole d'idrocarburi pesanti, in presenza del catalizzatore mantenuto in fase fluida (Fluid Catalytic Cracking). L'impianto è dotato di una sezione per il frazionamento dei prodotti di reazione (Gas Concentration) che si articola in: colonna di frazionamento principale, compressione ed assorbimento dei gas, stabilizzazione e splittaggio delle benzine, frazionamento dei GPL con produzione di propilene, propano, frazioni di butani e di buteni. Questi ultimi vengono alimentati in carica alle unità di MTBE ed Alchilazione, nei quali i buteni disponibili vengono pressoché integralmente convertiti in componenti alto ottanici non aromatici, pregiati per il blending delle benzine finite. L'unità MTBE effettua il processo di sintesi tra il metanolo e l'isobutilene. Nell'unità Alchilazione si completa la conversione a benzina dei butani in presenza di catalizzatore.
- I distillati pesanti da Vacuum, ad alto tenore di zolfo, vanno in carica all'unità Unicracker (HDC), che consente la conversione a Naphta, Kero e Gasolio, mentre il prodotto di fondo idrogenato è anch'esso alimentato all'unità FCC.
- Il Residuo Vacuum viene invece alimentato al complesso LC-Finer che ha lo scopo di realizzare la conversione del suddetto Residuo (composto da idrocarburi pesanti ad alto tenore di zolfo) in un distillato corrispondente alla categoria merceologica degli oli combustibili a basso tenore di zolfo e in altre frazioni di distillati più leggeri (nafte).
- A servizio degli impianti utilizzatori di idrogeno sono presenti due unità di produzione idrogeno, entrambi utilizzanti la tecnologia di "steam reforming"; l'unità Impianto n°1 (HGU1) e l'unità Idrogeno n° 2 (HGU 2) di proprietà e gestione della soc. Linde Gas Milazzo ma coinsediato all'interno della Raffineria. L'impianto HGU1 utilizza come carica una miscela costituita da Fuel Gas e da GPL.

Altre unità di trattamento dei distillati medi e leggeri derivanti dalle distillazioni e di preparazione basi per prodotti finiti sono i seguenti.

- unità di Desolforazione Catalitica dei Prodotti Leggeri (HDT) provenienti dalle unità di Topping; tale impianto prepara anche la benzina pesante d'alimentazione all'unità di Reforming Catalitico (REF CAT). La benzina prodotta dal Reforming, ad alto numero d'ottano, è il componente base impiegato per la formulazione delle benzine finite. I GPL prodotti da questi due impianti vengono stabilizzati e frazionati nel sistema dei Gas Saturi, mentre la benzina leggera è in parte alimentata alla Deisopentanizzatrice ed in parte utilizzata come carica per la petrolchimica.
- unità di Desolforazione Catalitica dei Distillati medi (gasoli e kerosene) (HDS-1) prodotti da Topping.
- unità MEROX KERO per la produzione dei jet-fuel per l'utilizzo dell'aviazione civile e militare.
- unità di Desolforazione Gasoli 2 (HDS-2) che opera la desolforazione catalitica dei gasoli provenienti dalle unità Topping, LCFiner e FCC permettendo l'adeguamento alle nuove specifiche sul contenuto di zolfo degli oli combustibili per autotrazione.
- Unità di Desolforazione Benzine 2 (HDT 2) che opera la desolforazione catalitica della nafta proveniente dall'unità FCC.

Nel ciclo di lavorazione, altre unità complementari alle unità primarie e di conversione sono le unità MEROX BENZINE, per la benzina da FCC (3 linee), il MEROX GPL per il GPL da FCC/Topping e l'Isopentano ed il MEROX GPL2 che tratta il GPL proveniente dai Topping e dall'HDC.

I gas combustibili (Fuel Gas) prodotti da tutte le unità di conversione della Raffineria e destinati ai consumi interni (per forni a caldaie) ed i GPL prodotti dalle unità FCC/Reforming ed HDC vengono trattati con solventi amminici in apposite colonne di lavaggio, allo scopo di eliminare l' H₂S.

Le acque acide prodotte dalle diverse unità vengono strippati in due unità (Sour Water Stripper, SWS 1/2).

Le correnti gassose ricche di H₂S prodotte dalle colonne di rigenerazione dei solventi amminici e dalle colonne di strippaggio delle acque acide vengono inviate ai due impianti di Recupero Zolfo.

2.2. Descrizione dell'unità di Trattamento Acque di Processo (TAP)

Tutte le acque di scarico provenienti dagli impianti di processo della Raffineria descritti nel paragrafo precedente, i drenaggi dei serbatoi, le acque sanitarie, le acque piovane, etc, situati nella zona "Ovest" del torrente Torriolo vengono convogliate nella zona dell'impianto di trattamento effluenti tramite i collettori di fogna e da qui mediante pompe nei serbatoi di stoccaggio ed equalizzazione TK 77 e 78.

Le acque acide provenienti dagli impianti, che subiscono pre-trattamento nelle unità di stripping acque acide SWS e che vengono in parte riutilizzate negli impianti di processo, e le acque di scarico dei desalters degli impianti topping vengono invece inviate direttamente a mezzo di tubazioni nei serbatoi di equalizzazione TK 7 e 78. Le acque acide provenienti invece dall'impianto di demineralizzazione/dissalazione, vengono trattate separatamente nelle vasche di neutralizzazione V-220A/B mediante aggiunta di prodotti chimici con controllo automatico del pH e omogeneizzazione mediante agitatori.

La capacità di trattamento idraulica dell'impianto è di 600 m³/h di effluenti. Gli inquinanti presenti negli effluenti di Raffineria sono quelli originati dalla lavorazione del greggio e dei suoi derivati.

Gli scarichi dei reflui vengono convogliati in una prevasca di cemento armato (V-407) ove confluiscono tutti i collettori fognari di raffineria; tale vasca, dotata di una grossa griglia, ha lo scopo di trattenere tutte le parti grossolane che vengono trascinate dall'acqua la quale, attraverso una soglia stramazzante, perviene in un pozzetto di raccolta da dove, mediante pompe, viene inviata ai serbatoi di equalizzazione.

Dalla prevasca gli effluenti, oltre ad essere inviati ai serbatoi di equalizzazione e da qui successivamente all'API separator (V-402), possono essere inviati alla stessa stazione API mediante coclee di sollevamento.

Nell'API separator si ottiene la separazione, per gravità, di tre fasi: fanghi di fondo, oli di superficie e acqua intermedia.

I fanghi vengono convogliati all'ispessitore fanghi (V-415); gli oli, vengono inviati ai serbatoi di slop; sia nella prevasca che nell'API sono posizionati inoltre degli schiumatori per la raccolta dell'olio in superficie, che viene anch'esso inviato ai serbatoi di slop.

L'acqua parzialmente depurata invece sfiora in una vasca di cemento da dove, mediante pompe, viene inviata in un'altra vasca detta di coagulazione e flocculazione (V-403).

In tale vasca vengono inoculati degli additivi e prodotti chimici per la regolazione del pH e all'occorrenza per l'abbattimento dei solfuri e per favorire anche il raggrumarsi delle parti corpuscolari disperse nell'acqua; inoltre in tale vasca viene inoltre insufflata dell'aria compressa che oltre alla funzione ossidante, svolge anche quella di omogeneizzazione dell'acqua con i chemicals addittivati.

La miscela acqua-chemicals defluisce quindi per gravità in un bacino di flottazione (V-404) dove, assieme all'acqua di riciclo saturata d'aria, si miscela in un compartimento centrale che provvede ad un certo tempo di contatto fra aria e acqua da depurare.

Le sostanze oleose e quelle corpuscolari vengono trascinate verso l'alto dalle bolle d'aria che si liberano; tali sostanze mediante apposite lame schiumatrici mobili vengono convogliate in grondaie e da qui inviate all'ispessitore fanghi.

L'acqua viene invece stramazzata in una canaletta circolare situata sul bordo del bacino di flottazione e confluisce in un pozzetto di raccolta, da dove in parte viene inviata in un



polmone per la saturazione con aria e riciclata allo stesso bacino di flottazione e in parte inviata in un bacino di ossidazione (V-505).

Il bacino di ossidazione è del tipo a fanghi attivi ed è costituito da una grande vasca in cemento in cui l'ossigeno necessario all'ossidazione biologica dei reflui viene fornito attraverso quattro pompe sommerse. Tali pompe possono funzionare, oltre che con ossigeno, anche con aria atmosferica. L'ossigeno puro per la sezione biologica è stoccato sottoforma di liquido in idoneo serbatoio dal quale tramite un apposito evaporatore perviene alle pompe.

Nel bacino di ossidazione vengono inoculati periodicamente, al bisogno, dei batteri aerobici idonei alla depurazione degli inquinanti presenti negli effluenti acquosi di Raffineria.

Dal bacino di ossidazione la miscela di acqua e fanghi fluisce a due bacini di sedimentazione (V-406 e V-406A) funzionanti in parallelo dai quali i fanghi vengono estratti e in parte riciccolati alla vasca biologica e in parte inviati all'ispessitore fanghi.

L'acqua depurata e chiarificata stramazza dai bacini di sedimentazione in un pozzetto di raccolta (V-414) e da questo pozzetto in parte viene inviata per il recupero alla sezione di filtri a sabbia; l'altra quota di esubero defluisce invece nel pozzetto di scarico a mare.

La parte di acqua filtrata viene stoccata opportunamente in due vasche di raccolta (V-422 e V-417) e da qui mediante pompe viene riciclata in raffineria come acqua di reintegro al circuito dell'acqua di raffreddamento ed al circuito antincendio. L'eventuale ulteriore esubero sfiora da una vasca di raccolta e perviene nel pozzetto di scarico a mare.



3. CATALOGAZIONE DEI COMPOSTI PRESENTI IN RAFFINERIA; TOC, INDICI TLV E FATTORI DI RISCHIO

La catalogazione dei composti, che possono essere presenti nell'area occupata dagli impianti, consente di individuare i componenti chimici presenti nei reflui in ingresso ed in uscita dai diversi impianti, che, ad eccezione delle acque di lavaggio dei Desalters e delle acque provenienti da SWS, confluiscono direttamente all'impianto TAP ed in particolare nella prevasca, dove inizia il ciclo di lavorazione dei reflui industriali. La catalogazione consente pertanto di intervenire a livello analitico per definire quali composti generano realmente molestia olfattiva o possono creare nocimento alla salute.

La Tabella 7 riporta tutti i composti derivanti dal ciclo di lavorazione della Raffineria ed i rispettivi valori di TOC. Questi ultimi sono riferiti sia al singolo componente, che ad un composto rappresentativo della serie. È infatti noto che i valori dei TOC relativi alle diverse sostanze, sono rappresentati entro un intervallo alquanto ampio, variabile da pochi ppm fino a qualche migliaio. Ad esempio, nel caso della serie relativa ai composti solforati, si passa da valori pari a 0.0000077 ppm, per l'isoamil-mercaptano ($C_5H_{12}S$; p.m. 92.12) a valori di 0.55, per il carbonil solfuro (COS; p.m. 60.08).

Un altro esempio è dato dalla serie relativa ai composti azotati, dove si passa da valori di TOC pari a 0.0000056 ppm per lo scatolo (C_9H_9N ; p.m. 131.18) fino a valori di 13 ppm per l'acrilonitrile.

Ancora, se si considerano due composti con ugual numero di atomi di carbonio (isomeri di struttura), in particolare il n-eptano e il 2,2-dimetil pentano (C_7H_{16}), essi hanno un TOC rispettivamente di 0.67 ppm e 38 ppm.

Gli esempi confermano le precedenti affermazioni sulla chimica dell'odore per cui, nonostante due composti possiedano un numero di atomi di carbonio uguale e quindi un egual peso molecolare, il loro valore di soglia odorigena si differenzia l'uno circa 60 volte l'altro.

Dopo aver identificato i parametri da considerare per una valutazione della eventuale pericolosità e/o della sensazione di disagio di una specie odorigena, nella Tabella 7 verranno messe in relazione tutte le sostanze trattate in Raffineria ed i relativi TOC, considerando ogni operazione effettuata negli impianti.

Tabella 7: Sostanze trattate in Raffineria e relativi TOC

Composti	TOC (ppm)
1-Pentene	0.1
1,3-Pentadiene	-
1,3-Butadiene	0.23
1-butene	0.36
2-Metil-2-Butene	-
2-Etil,2-pentene,4-solfuro	-
2,2,4-trimetilpentano (Isottano)	0.67
2-butene (cis & trans)	-
2-metossibutano	-
3-metilpentano	8.9
3-Metil-1-Butene	-
Acidi fenolici (Fenolo)	0.0056
Acidi neftenici	-
Acido Cloridrico (HCl)	-
Acido Sforico (H ₂ SO ₄)	-
Acqua	-
Alchilbenzoli	-
Ammoniaca (NH ₃)	1.5
Anidride Carbonica (CO ₂)	-
Anidride Solforica (SO ₂)	-
Anidride solforosa (SO ₂)	0.87
Aria	-
Aromatici* (R-C ₆ H ₅)	0.00039
Azoto (N ₂)	-
Benzina	-
Butani (C ₄)	1200.00
C ₂ H ₂ (Etino)	-
C ₂ H ₆ (Etano)	-
Chiudine	-
Cianuro di idrogeno (HCN)	-
Cicloesano	0.15
Ciclolefine	-
Cis/Trans-2-Pentene	-
Cis-2-butene	-
Clorurati* (R-CH ₂ -Cl)	0.00018
Cloruro di Ammonio (NH ₄ Cl)	-
Dietanolamina (DEA)	0.048
Diisobutene	-
Dimetildisolfuro (DMDS)	0.0022

* Per quanto riguarda la serie degli aromatici, è stato immesso il valore relativo al p-dietil benzene, in quanto rappresenta il valore di TOC più basso della serie. Gli altri possiedono TOC superiori anche di alcuni ordini di grandezza.

* Il valore relativo ai composti clorurati è quello dei Clorofenoli, in quanto rappresenta il più basso della serie. Come nei casi successivi, i valori di TOC nella serie dei composti contenenti cloro, zolfo, ecc., sono maggiori anche di due ordini di grandezza.



diolfine	0.23
Dimetil etere (DME)	
Esano	1.5
Etano	-
eteri butenilici	-
Etil mercaptano	0.0000087
Gas di Petrolio Liquefatto GPL	-
Gasolio	-
I-Butano iC4	-
Idrogeno (H2)	-
Isobutene	10
Isopentano (iC5)	1.3
Isoprene	0.048
kerosene	-
MDEA (Metil-dietanolamina)	0.048
Mercaptani*	0.00000077
Metano (CH4)	-
Metil terbutil etere (MTBE)	
metilcicloesano	0.15
metilciclopentano	1.7
Miscela di C5 [†]	1.3
monoetanolamina (MEA)	0.046
Monossido di Carbonio (CO)	-
Nafta	
Nafteni (R-C6H11)	0.0093
Sali di alchil-solforati [‡] (NaSR)	0.00056
n-butano (nC4)	1200
n-decano	0.62
n-eptano	0.67
n-pentano (nC5)	1.4
olefine solforate [§]	0.00022
olio combustibile a basso zolfo	-
Ossigeno O2	-
Paraffine ⁺ (Alcani)	0.11

* Il valore di TOC dei mercaptani rappresenta il valore del Isoamil mercaptano, in quanto è il più basso valore nella serie dei mercaptani. Gli altri possiedono valori di TOC più alti anche di alcuni ordini di grandezza.

♦ In questo caso, è stato inserito il valore relativo all'isopentano.

• Il valore considerato è relativo al tiofene.

Il valore riportato è quello relativo al Diilildisolfuro.

+ Il valore è quello relativo al n-dodecano che è sia uno dei più bassi valori di TOC che uno degli alcani a più alto numero di atomi di carbonio.

petrolio grezzo	-
piridine	0.063
Propano (C3)	1500
Propileni (C3=)	13
Residui di distillazione del petrolio	
Soda Caustica (NaOH fresca/esausta)	-
Sol. Oleosa idrocarburi	-
Solfuri di Carbonile (COS)	0.55
Solfuri di carbonio (CS2)	0.21
Solfuro di Idrogeno (H2S)	0.00041
T-Butene-2	-
tiofenoli	-
Toluolo	0.55
Trans-2-butene	0.21
Vapore	0.00041
Virgin nafta	-

Per definizione un odorante è un composto capace di produrre una sensazione olfattiva per cui, per ogni classe di composto, è possibile identificare gli agenti odoranti.

In ambito di raffineria, una delle principali classi di composti imputabile di produrre molestia olfattiva è l'Odore di Benzina (Gasoline).

Infatti, a partire dall' "**Odore di Benzina**", è possibile identificare gli odoranti e quindi la percezione olfattiva dei singoli componenti:

Benzina: ottanone, stirene, p,a-dimetilstirene, p-cimene, γ -terpinene, metantiolo, dimetilsolfuro, benzotiazolo.

Dalle sostanze odorogene elencate, è possibile risalire all'odore, o "**Percezione**" che essi producono. Nel caso in esame, ognuno dei succitati composti, si ha la percezione di:

- *stirene* = balsamico;
- *ottanone* = sapone;
- *metantiolo* = zolfo-aglio;
- *dimetilsolfuro* = cavolo-zolfo;
- *benzotiazolo* = gomma;
- *γ -terpinene* = acquaragia,
- *p-cimene* = solvente-limone.

A loro volta, queste percezioni derivano da una o più molecole che provocano lo stimolo sensoriale. In relazione alle percezioni riportate sopra, sono stati presi in considerazione solo gli odori di aglio, e cavolo, in quanto, la percezione di un odore sgradevole è molto



marcata ed è percepibile anche a notevole distanza dal sito di emissione, rispetto al caso di una sensazione gradevole che non è più riscontrabile già a distanza ravvicinata.

In dettaglio, le soglie olfattive permettono di selezionare le classi di composti odorigeni in ordine crescente di soglia olfattiva OT (Odour Threshold). Si hanno così al primo posto i mercaptani, i disolfuri ed i solfuri, e solo agli ultimi posti le aldeidi e gli aromatici, rafforzando l'ipotesi che le molecole contenenti zolfo sono quelle che maggiormente contribuiscono alla percezione di cattivo odore nel caso che ci si riferisca alla realtà di una raffineria.

D'altra parte, non avrebbe senso identificare odoranti che producono "profumo", in quanto difficilmente riscontrabili a lunga distanza ed in miscela con composti "maleodoranti".

Di seguito sono riportati gli odoranti dell'aglio e del cavolo costituiti prevalentemente da molecole chimiche contenenti zolfo:

- **aglio**: *tiofene*, metilene bis(metilolfuro), metiltiazolina, allil isotiocianato/allispol, methyl ethil solfuro, sintexan, metantiolo.
- **cavolo**: *tiofano*, *metildiidrotofene*, dimetil trisulfide, mercaptoacetaldeide, erucin berteroin dimetil tetrasulfide, 5-(metiltio)-valeronitrile, dimetil disulfide, dimetil sulfide.
- **gomma**: *metilisoesenil* chetone, (Z)-2-penten-1-olo, fenilettilolo dimetiltiazolo, benzotiazolo, etil isobutirrato.

La Tabella 8 riporta i componenti dell'odore di benzina e anche le loro formule di struttura: da evidenziare che la maggior parte dei derivati contiene eteroatomi come lo zolfo, ed in successione minore apporto di ossigeno ed azoto, mentre altri componenti sono sostanzialmente idrocarburi a catena lineare e ramificata, alifatici ed aromatici.

Tabella 8: Componenti e formule dell'odore di benzina

Composti		Formule		Aromatici		
stirene				Aromatici Alcoli Aldeidi		
ottapene						
p,2-dimetilstireolo						
metanpiolo						
dimetilsolfuro						
benzotiazolo						
p-cimene				Aromatici Alcoli Aldeidi		
gamma-terpinene						

Volendo identificare una differenza tra le varie componenti, si può ricorrere proprio al valore di OT, per identificare come i vari composti si manifestano in termini di sensazione, a livello olfattivo.

Consideriamo solo alcuni composti a titolo esemplificativo che possa racchiudere la maggior parte delle classi di appartenenza:

Tabella 9: Odore ed OT di alcuni composti costituenti la benzina

Molecola	Odore	Odor Threshold (ppb)
metil, etil solfuro	Aglione	0.14
tiofene	Aglione	0.56
dimetil trisolfuro	Cavolo	0.005
dimetil disolfuro	Cavolo	0.16
dimetil solfuro	Cavolo	3.0
Stirene	Balsamico	730
2 o 3-Ottanone	Sapone	50 o 28
Cimene	Acquaragia	8.4
α -terpinene	Solvente, limone	330
Benzotiazolo	Gomma	80

Come si può ben notare, il valore di OT più basso è da assegnare al dimetil trisolfuro.

Da quanto esposto, risulta evidente che l'odore di benzina è costituito dalla sommatoria di tutti gli stimoli generati dalle molecole rappresentate.

Non è comunque possibile affermare che la loro percezione sia proporzionale alla concentrazione dato che la correlazione tra l'odore e la concentrazione non è lineare, bensì variabile in funzione del tipo di odorante considerato.

Gli OT dei vari composti variano da pochi ppb a centinaia di ppb, per cui è plausibile che sia percepibile in prima istanza il componente con il valore di OT più basso, mentre gli altri vengano percepiti solo quando viene raggiunta una concentrazione maggiore o uguale al valore di OT; per tale motivo risulta difficile discriminare altri odori, seppur gradevoli e presenti in maggiore concentrazione.

4. CAMPAGNE DI INDAGINE E RISULTATI

Al fine di identificare i meccanismi di diffusione delle emissioni potenzialmente odorigene relative all'impianto di Trattamento Acque di Processo sono state eseguite le seguenti campagne di monitoraggio:

- **Marzo – Settembre 2008:** analisi qualitativa volta all'identificazione delle principali emissioni prodotte dall'impianto di trattamento e degli eventuali meccanismi di diffusione delle stesse;
- **Luglio – Ottobre 2009:** speciazione chimica delle emissioni con rilevazione delle sostanze con maggiore potenziale odorigeno.

4.1. Prima campagna di monitoraggio (Marzo-Settembre 2008)

Le analisi appartenenti alla prima campagna di monitoraggio sono state svolte secondo un programma operativo articolato in diverse fasi:

- **Prima fase (marzo-giugno 2008):** Identificazione qualitativa e semi-quantitativa delle principali emissioni all'impianto di Trattamento Acque di Processo (TAP) e degli eventuali meccanismi di diffusione;
- **Seconda fase (luglio-settembre 2008):** Prove di correlazione tra la diffusione delle emissioni e le condizioni meteo climatiche (velocità del vento e temperatura).

Le analisi sono state effettuate complessivamente per un periodo di circa sette mesi con un sistema mobile multi-sensore per l'identificazione semi-quantitativa delle emissioni provenienti dall'impianto TAP. L'unità analitica portatile utilizzata, IAQRAE PGM-5210, è un'apparecchiatura per il monitoraggio di VOCs, gas tossici e gas permanenti in ambienti indoor ed in aree industriali. L'unità è dotata di un sistema automatizzato di allarme che si attiva quando la concentrazione di alcuni gas/vapori raggiunge una soglia prestabilita.

Il sistema è in grado di monitorare:

- **VOCs (Volatile Organic Compounds)**, mediante un sensore "PID" (Photoionization Detector) che utilizza una lampada UV a 10,6 eV;
- **CO₂ (Anidride Carbonica)**, mediante un sensore "NDIR (Non Dispersive Infrared)" miniaturizzato;
- **Umidità** mediante un "sensore capacitivo" di umidità;
- **Temperatura** mediante un "termostato di precisione";
- **Gas tossici (PH₃, NH₃, H₂S, HCN, Cl₂)**, mediante "sensori elettrochimici" intercambiabili.

La strumentazione in oggetto non è stata utilizzata per effettuare l'analisi quantitativa delle emissioni, bensì per valutare l'entità delle emissioni di VOCs e H₂S.

4.1.1. Prima fase

Durante la prima fase di monitoraggio, sono stati effettuati 34 campionamenti in 18 giorni (durata media di campionamento: 3.5 ore) in un raggio di circa 100 metri dalla prevasca dell'impianto TAP, che rappresenta la principale sorgente emissiva dell'impianto di Trattamento Acque di Processo (TAP) in quanto nella medesima sono convogliati tutti gli scarichi della Raffineria.

Lo strumento è stato posizionato in diversi punti nell'intorno della prevasca ed in alcuni casi, una singola misura è stata ripetuta per avere ulteriore conferma dei risultati ottenuti.

Durante la prima settimana di campionamento, lo strumento è stato posto lungo il perimetro della prevasca. In funzione della direzione del vento, il punto di campionamento dello strumento è stato sempre posto sotto vento in modo tale da poter campionare le sostanze odorigene che nel caso specifico vengono identificate come VOCs (ppm) e H₂S (ppm).

I risultati del monitoraggio eseguito sono illustrati nella seguente Tabella. In particolare vengono riportati:

- i valori delle concentrazioni relative ai VOCs ed all'H₂S evidenziate dallo strumento;
- la posizione e la distanza di campionamento dalla prevasca.

Tabella 10: Monitoraggio Aria RAM 31/03 – 09/06/2008

Data	Tempo di osservazione	Val. Max. (ppm)		Val. Min. (ppm)		Val. Medio (ppm)		Posizione strumento	Distanza ingresso in prevasca (m)	Denominazione punto
		H ₂ S	VOCs	H ₂ S	VOCs	H ₂ S	VOCs			
31 Marzo	10:45 – 13:15	0,20	17,8	0,00	0,04	0,035	2,5	Lato sud prevasca	5	A
01 Aprile	09:45 – 12:45	1,2	499	0,00	0,54	0,25	95	Lato ovest	2	B
02 Aprile	08:35 – 09:30	0,03	0,18	0,00	0,00	0,004	0,04	Parch. Dip.	-	C
	09:40 – 12:50	0,00	213,7	0,00	8,34	0,00	60	Lato est	3	
	16:55 – 17:25	0,00	0,007	0,00	0,00	0,00	0,03	Fronte uff.	-	
03 Aprile	09:30 – 13:00	0,08	223,70	0,00	7,24	0,02	9	Lato nord	1,5	D1
	14:50 – 17:15	0,00	5,20	0,00	0,00	0,00	2	Lato sud	5	D2
07 Aprile	09:30 – 12:50	0,00	0,37	0,00	0,00	0,00	0,07	Direttrice	45	E1
	14:10 – 17:50	0,03	32,6	0,00	0,00	0,002	4	NordOvest/SudEst	90	E2
08	09:45 – 12:40	0,00	1,46	0,00	0,00	0,00	0,5	Direttrice	80	F1



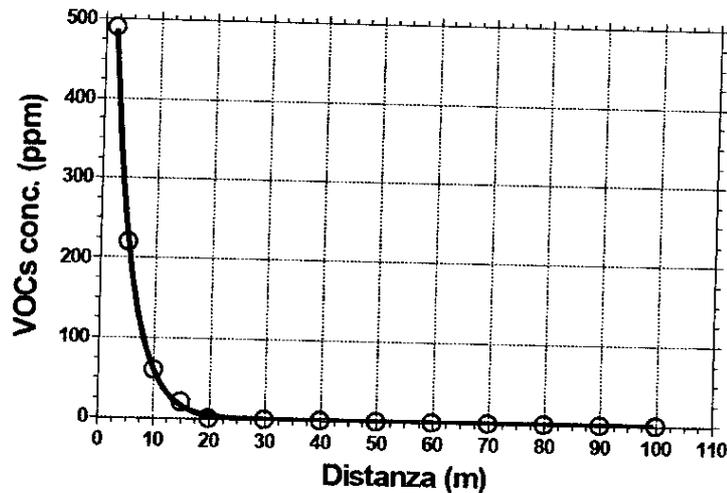
Aprile	14:40 – 17:20	0,00	19,27	0,00	0,00	0,00	6	NordEst/SudOvest	70	F2
09 Aprile	09:15 – 12:15	0,01	31,2	0,00	0,00	0,001	6	Lato est	20	G1
	15:00 – 17:00	0,02	58,6	0,00	0,00	0,003	9	Lato ovest	20	G2
10 Aprile	10:15 – 12:40	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,015	Lato nord	20	H
29 Aprile	09:40 – 12:55	4	170	0,00	2	2	25	Lato ovest	3	I
	14:15 – 17:15	0,2	55	0,00	0	0,1	15			
30 Aprile	09:20 – 12:40	1,6	35	0,00	0,5	0,55	8	Lato ovest	10	L1
	14:40 – 16:55	0,1	220	0,00	0	0,02	12	Lato sud	5	L2
05 Maggio	08:50 – 12:05	0,1	25	0,00	0	0,03	1,5	Lato sud	5	M1
	13:40 – 16:10	-	84	0,00	4,5	-	20	Lato est	3	M2
19 Maggio	09:15 – 12:25	-	14,2	-	0	-	1,44	Angolo Sud/Ovest	8	N1
	13:55 – 17:00	-	13,57	-	4,43	-	0,06	Sud	8	N2
20 Maggio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	13:50 – 16:55	-	19	-	6,67	-	0,88	Sud	8	O
21 Maggio	08:30 – 11:55	-	64,15	-	0	-	10,3	Ovest	4,5	P1
	13:15 – 16:35	-	69,55	-	0,53	-	18,1	Est	3	P2
22 Maggio	09:05 – 12:25	-	60	-	0	-	2,17	Nord	-	-
	13:20 – 16:00	-	152	-	0,25	-	40,34	Nord	-	-
23 Maggio	10:00 – 12:25	-	12,57	-	2	-	4,64	Sud	30	Q
	13:15 – 16:30	-	7,22	-	1,4	-	3,48	Sud		
26 Maggio	08:40 -12:40	-	18,2	-	0,00	-	5,34	Sud	30	R
	13:20 – 16:30	-	30,0	-	0,00	-	5,74	Sud		
09 Giugno	08:05 – 11:05	0,1	25,0	0,00	0,00	0,00	3,21	Est	7	S
	13:15 – 16:45	0,0	10,0	0,00	1,80		6,43	Est		

L'ubicazione dei punti di monitoraggio è riportata nell'Allegato 1 al presente documento.

Risultati

Dalle analisi svolte si sono ricavate correlazioni preliminari circa l'andamento dei valori di concentrazione di VOCs e H₂S rilevati in relazione alla distanza dalla prevasca. Di seguito è riportato un grafico che rappresenta tale andamento riferito ai VOCs.

Figura 3: Andamento della concentrazione dei VOCs con la distanza



I risultati ottenuti indicano inequivocabilmente che le concentrazioni rilevate diminuiscono man mano che ci si allontana dalla prevasca.

Questo andamento segue una legge di decadimento del primo ordine, riconducibile alla seguente formula:

$$VOCs (ppm) = a \cdot e^{-kd}$$

Dove:

- a = concentrazione dei VOCs a distanza zero dalla fonte di emissione;
- k = costante che dipende dal sistema in studio (m^{-1});
- d = distanza dalla sorgente emissiva (m).

In tal modo è possibile stabilire una correlazione tra concentrazione dei VOCs e distanza di rilevamento degli stessi.

L'algoritmo:

$$d_{1/2} = 0.69/k$$

consente di determinare la distanza dalla fonte di emissione per cui la concentrazione dei VOCs si dimezza; nel caso specifico tale "distanza di dimezzamento ($d_{1/2}$)" è pari a 2.63 m.

Ancora, se si intende correlare la diffusione dei VOCs in atmosfera e l'intensità odorigena che questi provocano, si ricorre ad un'equazione esponenziale che definisce l'andamento dell'intensità di odore in funzione della concentrazione:

$$I = kC^b$$

Dove:

- I = intensità dell'odore in una scala arbitraria ;

- C= concentrazione della sostanza odorigena;
- k = costante di scala;
- b = 0.2-0.7.

La succitata equazione si limita a definire l'intensità di un odore che varia solo del 10% col dimezzamento della concentrazione (per una sostanza come l'H₂S); essa può comunque venire applicata anche alla diffusione della sostanza odorigena in atmosfera, in quanto una delle relazioni proposte ha la stessa formulazione ed è definita legge del frattale:

$$D = kL^d$$

Dove:

- D = diffusività (conc/m·s);
- L = distanza dalla sorgente emissiva (m);
- k e d = costanti positive.

Una limitazione da evidenziare nello studio effettuato si riferisce alla mancata possibilità di introdurre parametri matematici relativi alle condizioni del vento (velocità e direzione) ed alla temperatura riscontrata nel sito.

È opportuno considerare, inoltre, che il posizionamento della strumentazione, indipendentemente dalla distanza dalla sorgente emissiva, può influire sui dati rilevati. Infatti, durante il monitoraggio effettuato il 23 maggio 2008 (ripetuto con le stesse modalità il 26 maggio) è stata evidenziata un'elevata concentrazione di VOCs (~ 30 ppm) ad una distanza di circa 30 m dalla prevasca. Tale risultato, che si discosta da quelli ottenuti ad una distanza maggiore, è attribuibile ad un effetto "canyon" generato dal contesto impiantistico nel quale è stato posto lo strumento (Strada 4).

4.1.2. Seconda fase

La campagna di monitoraggio eseguita nei mesi di luglio e settembre 2008 ha avuto come scopo la valutazione dell'influenza della velocità del vento e della temperatura sulla concentrazione dei VOCs. Complessivamente sono stati effettuati 25 campionamenti in 13 giorni (durata media del campionamento: 3.5 ore) in un'area circostante la prevasca avente un raggio ideale di 20 m. La prima fase di monitoraggio aveva infatti evidenziato che la concentrazione dei VOCs diminuiva progressivamente allontanandosi dalla prevasca e diventava trascurabile già alla distanza di 20-25 m.

Al fine di valutare l'incidenza dell'intensità del vento sulla dispersione delle sostanze odorogene, è stato preso come riferimento un valore di 5 m/s [Eylem Cetin, Mustafa Odabasi, Remzi Seyfioglu, Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery, The Science of the Total Environment, 312 (2003) 103-112]: quando la velocità è superiore a questo valore, il vento è stato definito forte.



10 sett	07:30 – 11:05	40	32	Ovest	3/15	9A/9B	6,1
	11:20 – 15:50						
11 sett	08:30 – 12:05	17,5	5,5	Nordovest	2/20	10A/10B	1,52
	12:20 – 15:50						
12 sett	07:10 – 10:40	38,2	9	Sudest	8/20	11A/11B	0,52
	11:00 – 14:15						1,71
15 sett	07:35 – 10:50	95	77,5	Est/Sudest	8/20	12A/12B	7
	11:30 – 16:10						
16 sett	06:50 – 10:40	45	145,5	Est/Sudest	8/20	13A/13B	8
	11:10 – 15:05						

L'ubicazione dei punti di monitoraggio è riportata nell'Allegato 1 al presente documento.

Risultati

Nei giorni in cui la velocità del vento non superava i 5 m/s (21, 22, 30 e 31 luglio), la concentrazione di VOCs riscontrata a circa 20 m dalla prevasca, risultava molto più bassa rispetto a quella determinata in prossimità del suo perimetro. Nei giorni in cui la velocità del vento assumeva valori maggiori di 5 m/s (23 e 24 luglio), la concentrazione di VOCs riscontrata a distanza di 10-20 m dalla prevasca era simile, o comunque paragonabile, a quella rilevata a pochi metri dalla stessa.

Allo scopo di verificare l'attendibilità di tali dati, nella settimana 08-12 settembre, i campionamenti sono stati effettuati utilizzando due strumenti uguali posti contemporaneamente sul perimetro della prevasca e ad una distanza di ca. 20 m da essa. In condizioni di vento forte gli strumenti rilevavano concentrazioni analoghe, mentre in condizioni di vento di bassa intensità (8, 11 e 12 settembre) i due strumenti rilevavano concentrazioni diverse: lo strumento a circa 20 m dalla prevasca ha rilevato concentrazioni di VOCs prossime a zero o comunque basse, confermando che i VOCs emessi in corrispondenza della prevasca vengono dispersi e sono comunque rilevabili solo entro un'area non superiore ai 20 m dal punto di emissione.

Inoltre è stato rilevato che la concentrazione massima totale di VOCs si rileva nei periodi in cui la temperatura è più elevata; la concentrazione di questi inquinanti aumenta infatti all'aumentare della temperatura. In particolare i maggiori valori di concentrazione vengono rilevati in estate e risultano correlabili all'aumento del contributo delle emissioni fugghitive prodotte dall'evaporazione dei prodotti petroliferi.

Dalle precedenti osservazioni sperimentali, è stata desunta la seguente relazione tra la concentrazione di VOCs ed i parametri meteorologici (temperatura e velocità del vento):

$$C = a_0 + a_1 T + a_2 WS$$

Dove:

- C è la concentrazione di VOC espressa in $\mu\text{g m}^{-3}$;
- T è la temperatura ($^{\circ}\text{C}$);
- WS è la velocità del vento in m/s;
- a_0 , a_1 e a_2 sono parametri di fitting.

Generalmente a_1 e a_2 sono positivi ed indicano che la concentrazione dei VOCs aumenta con la temperatura e la velocità del vento. Secondo Eylem Cetin et al., l'insieme di temperatura e velocità del vento, può incidere dall'1 al 60% della variabilità nella concentrazione dei VOCs. In dettaglio, solo la temperatura può determinare una variabilità dall'1 al 48%, mentre la velocità del vento può influire dall'1 al 29% sulla concentrazione dei VOCs.

In definitiva, queste indagini specifiche hanno messo in evidenza che:

- L'influenza della direzione del vento sulle emissioni dai complessi industriali condiziona seriamente la qualità dell'aria del sito sottoposto a studio;
- La concentrazione dei VOCs generalmente aumenta all'aumento della velocità del vento;
- La maggiore concentrazione di VOCs si manifesta durante la stagione estiva, probabilmente a causa di una maggiore evaporazione dei VOCs come risultato dell'aumento della temperatura.

4.2. Seconda campagna di monitoraggio (Luglio – Ottobre 2009)

Le analisi appartenenti alla seconda campagna di analisi sono volte alla speciazione chimica ed alla quantificazione delle emissioni prodotte dell'impianto di Trattamento Acque di Processo (TAP).

Le analisi sono state effettuate per una durata di circa quattro mesi, nel periodo luglio-ottobre 2009. La scelta del periodo di analisi è legata al fatto che in questo periodo, a causa dell'aumento delle temperature, si ha una maggiore probabilità di evaporazione dei composti sottoposti ad analisi.

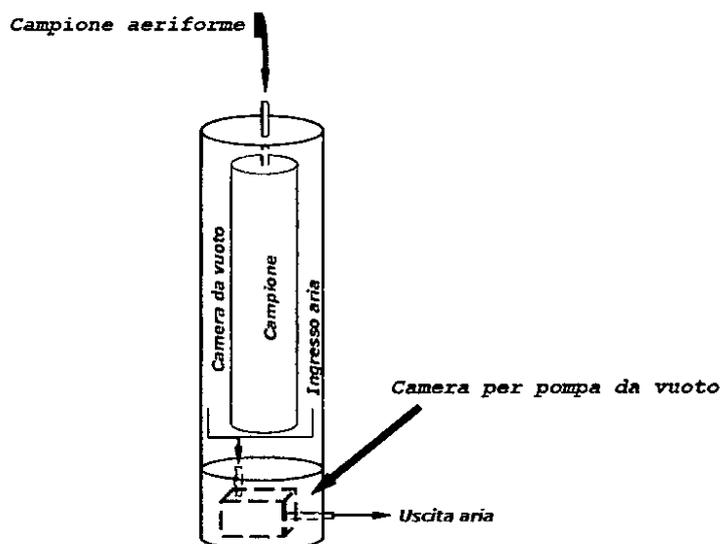
La strumentazione analitica utilizzata per l'identificazione e la speciazione chimica delle emissioni dalle strutture d'impianto del TAP è un gascromatografo-spettrometro di massa (GC-MS).

La metodologia seguita per la captazione ed analisi dei campioni è conforme alle linee guida CEN TC 264/WG62, secondo E. Davoli et al., *Chemosphere* 51 (2003) pg. 357. Una pompa di aspirazione a batteria, inserita in una apposita precamera, elimina l'aria in una camera cilindrica in cui è inserito un contenitore flessibile in Nalophan (copolimero dell'estere tereftalico: Tillmans e/o Supelco) da riempire: il canister, avente un volume di

10 litri circa ($3.14 \cdot 1.52 \cdot 5.7 = 10.06 \text{ dm}^3$). Questi, a causa della depressione prodotta all'interno della camera in cui è collocato, inizia a gonfiarsi, riempiendosi dell'aria esterna attraverso un apposito connettore in Teflon. Il sistema adottato risulta molto efficiente in quanto il campione non viene assolutamente a contatto con le giranti della pompa evitando problemi di inquinamento; inoltre il connettore di teflon necessario a convogliare l'aria campione nel canister, è sostituito di volta in volta, onde evitare del tutto eventuali trascinalamenti di un campione prelevato in precedenza.

La Figura 4 fornisce una rappresentazione schematica del sistema usato.

Figura 4: Schema del sistema usato per il prelievo del campione aeriforme



L'aria campionata, viene analizzata in laboratorio entro le 30 ore dal campionamento. I campioni prelevati vengono conservati al buio, in ambiente consono e senza sbalzi di temperatura, per evitare quindi il formarsi di condensa o la modifica di qualche elemento per azione della luce.

Il prelievo del campione viene effettuato con un assorbente in fibra PDMS (polidimetilsilossano) da 100 μm , inserito ogni volta nei campioni da analizzare per un tempo pari a 30 minuti, a temperatura ambiente e preventivamente condizionato a 270°C per 1 ora, secondo la procedura definita dalla Ditta produttrice (Supelco).

Dopo questo tempo, la fibra, trasferita in un apposito contenitore (holder, con diametro interno di 0.75 mm), viene esposta nell'iniettore del GC/MS ad una temperatura di 250°C, per favorire il desorbimento dei composti preconcentrati. Il tempo di rilascio è di solito variabile dai 3 ai 5 minuti.

- Una volta effettuata l'analisi di tutti i campioni, si è proceduto con la determinazione chimica mediante analisi al GC/MS (Varian CX3400/Saturn 2000), equipaggiato con una colonna Rtx®-1 (Crossbond® 100% dimethyl polysiloxane), 30 mt, 0.25 mm ID, 0.25 μm df ed operante in *full scan*, in un range di *m/z* tra 29 e 250.

- Il rivelatore dello strumento è del tipo ad "Impatto elettronico", con energia di ionizzazione pari a 70 eV; come gas carrier è stato usato elio (purezza 5.6), con un flusso di 1 cc/min.
- Il gascromatografo è stato impostato in modalità splitless. La programma di temperature utilizzato è il seguente [E.Davoli et al., *Chemosphere* 51(2003), pp. 357.]:
 - 2 min a 40°C
 - Rampa di 2°C/min, fino a 80°C
 - 2 min 80°C
 - Rampa di 20°C/min, fino a 140°C
 - 2 min a 140°C
 - Rampa 30°C/min, fino a 300°C

Quest'ultima rampa è stata programmata per assicurare una pulizia ottimale della colonna per l'analisi successiva.

I vari composti vengono identificati mediante la libreria NIST(USA). Di conseguenza si procede con la calibrazione, mediante i segnali derivanti dall'analisi degli standard esterni: comunemente si utilizzano soluzioni marcate tipo p-xilene- d_{10} .

Nel caso delle procedure adottate, la modalità operativa consiste nella determinazione di circa 10 composti o classi di composti costituenti il campione, e nella preparativa di standard *ad hoc*, per la quantificazione.

In particolare, viene posta l'attenzione su specie che rappresentano un problema per la salubrità del luogo di lavoro e la molestia olfattiva che possono provocare.

4.2.1. Identificazione molecole e modalità di standardizzazione

La preparazione delle soluzioni standard è stata effettuata con la seguente modalità:

- a) riempimento del canister con gas azoto;
- b) iniezione di un'aliquota di soluzione, proporzionale alla concentrazione desiderata all'interno del canister;
- c) assorbimento mediante fibra SPME;
- d) analisi al GC/MS.

Gli intervalli di concentrazione delle soluzioni standard vengono scelti in funzione del segnale più alto e più basso identificato per ogni singolo composto, secondo le unità arbitrarie riscontrate nei cromatogrammi.

La determinazione quantitativa avviene integrando le aree relative ai composti e dividendole per i rispettivi fattori di risposta; da precisare che non si è reso necessario effettuare alcuna diluizione dei campioni incogniti.

La metodica adottata per conseguire la massima precisione sui dati ottenuti, prevede di considerare per ogni molecola, o classe di molecole, il relativo "lone parente", cioè il rapporto m/z (massa/carica) più abbondante nello spettro, tipico per ogni molecola o



classe di molecole, ognuna delle quali possiede un caratteristico e differente *pathway* di frammentazione.

Ad esempio: nel caso del benzene, il rapporto m/z più abbondante identificato è pari a 78: questo è il frammento che identifica lo *ione molecolare* del benzene e rappresenta il peso molecolare dello stesso.

In altri casi risulta più abbondante il rapporto m/z corrispondente al peso molecolare del composto, diminuito di una quantità pari al frammento perso durante la ionizzazione. Ad esempio, il picco più intenso del n-esano (massa molecolare 86), corrisponde al valore $m/z = 57$ che rappresenta la sua massa molecolare diminuita di 29 unità; queste ultime corrispondono alla frammentazione della molecola in esame sia in un gruppo CH_3 che in un gruppo CH_2 . In ulteriori casi, frequenti quando si attua la ionizzazione chimica, il rapporto m/z più abbondante è rappresentato dalla massa molecolare del composto, aumentato di 1 o 2 unità (e.g.: esteri metilici di acidi grassi, ionizzati con acetonitrile semplice o deuterato).

Dopo aver definito i canoni operativi di identificazione delle molecole, nelle pagine successive si riportano gli spettri di massa relativi ad alcuni campioni prelevati al TAP della Raffineria, da cui si evince la metodologia seguita.

In particolare viene presentato il caso del benzene e del dimetil disolfuro.

Figura 5: Identificazione del benzene in un cromatogramma tipo di Raffineria

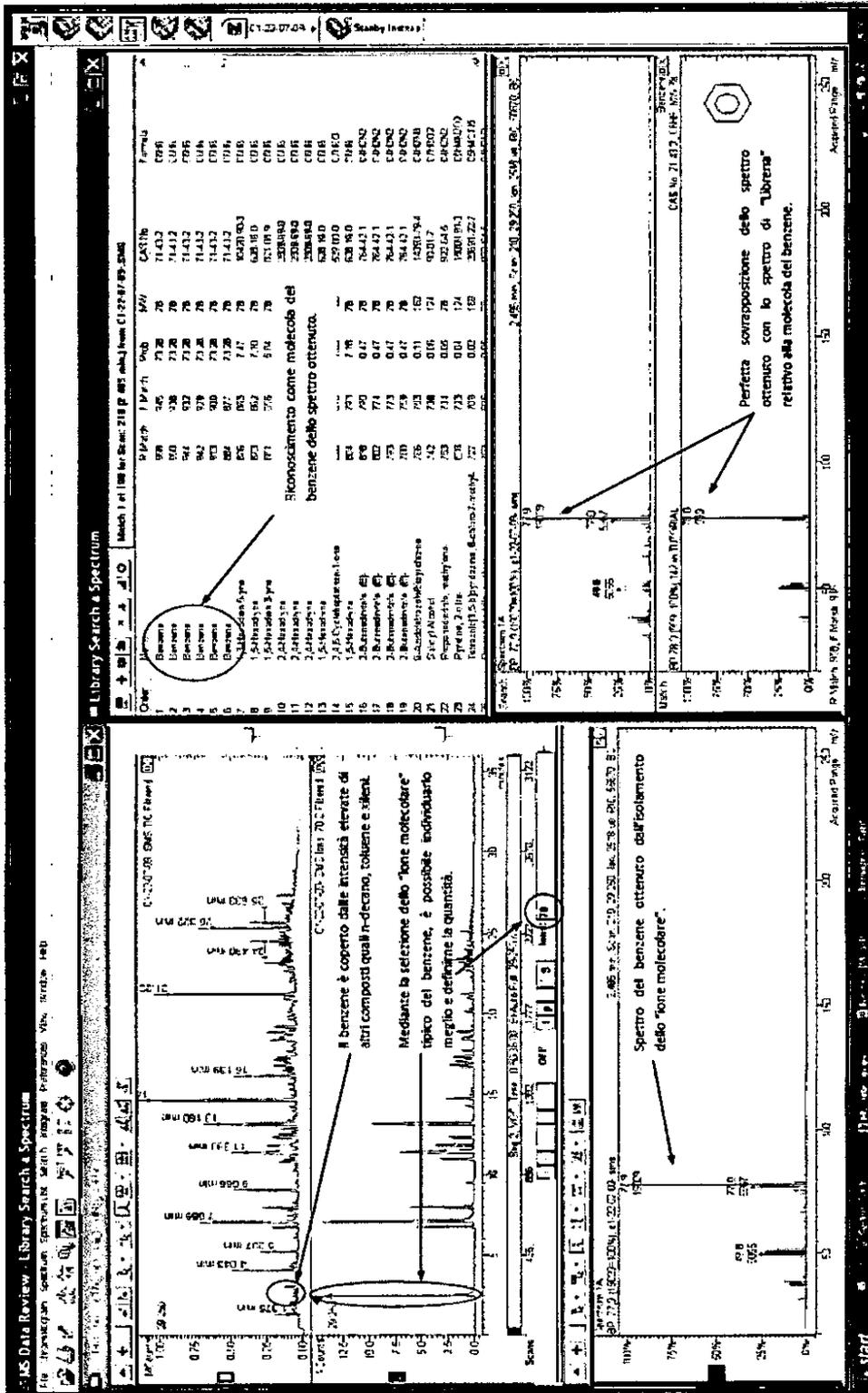
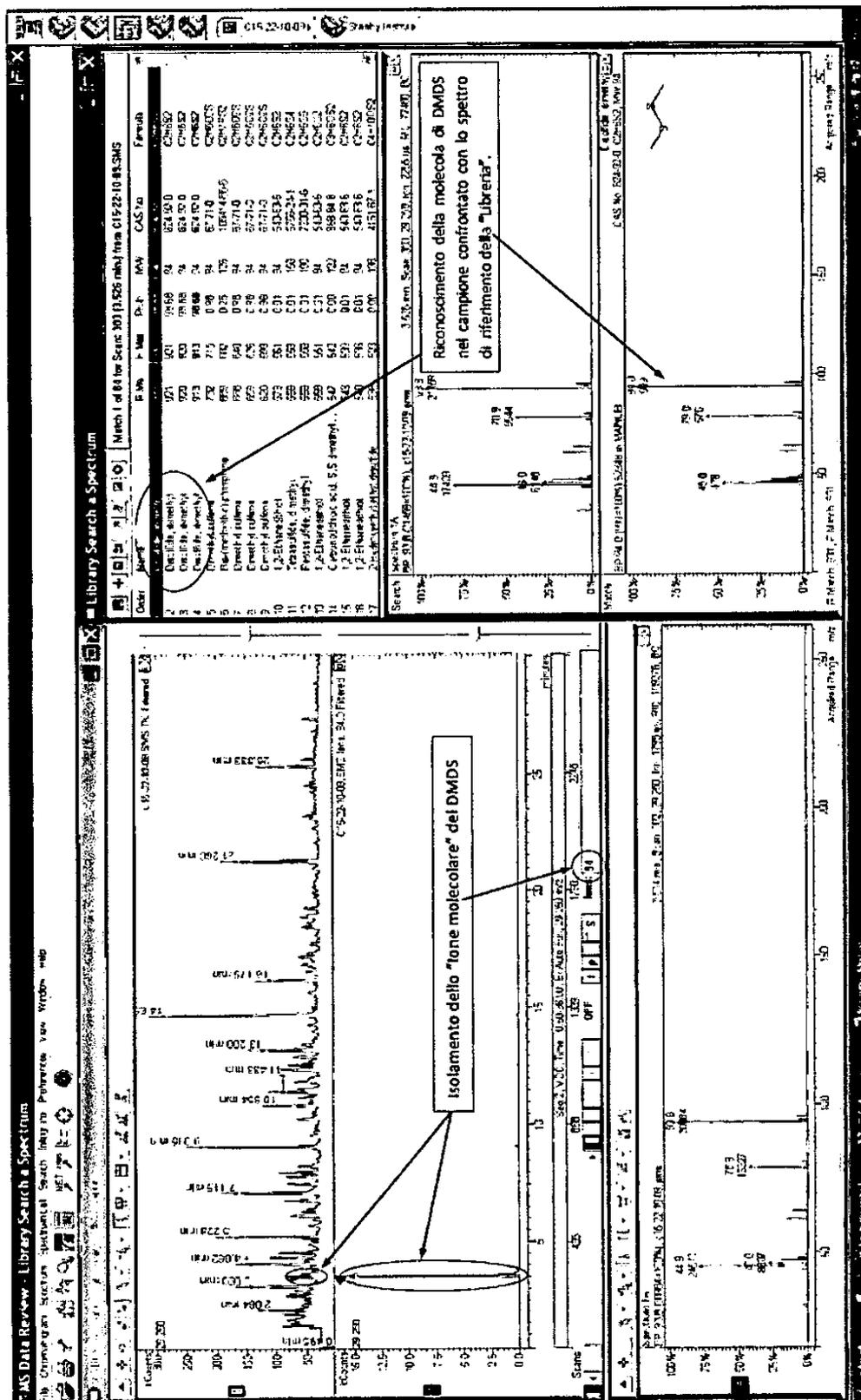


Figura 6: Identificazione del dimetil disolfuro in un cromatogramma tipo di Raffineria





La definizione dello ione molecolare delle due molecole (94 per il DMDS e 78 per il benzene), come è riportato nelle Figure, cromatogrammi e spettri di massa molto più definiti, rende possibile effettuare un'integrazione di ogni picco, senza incorrere in errori di interpretazione e/o quantizzazione.

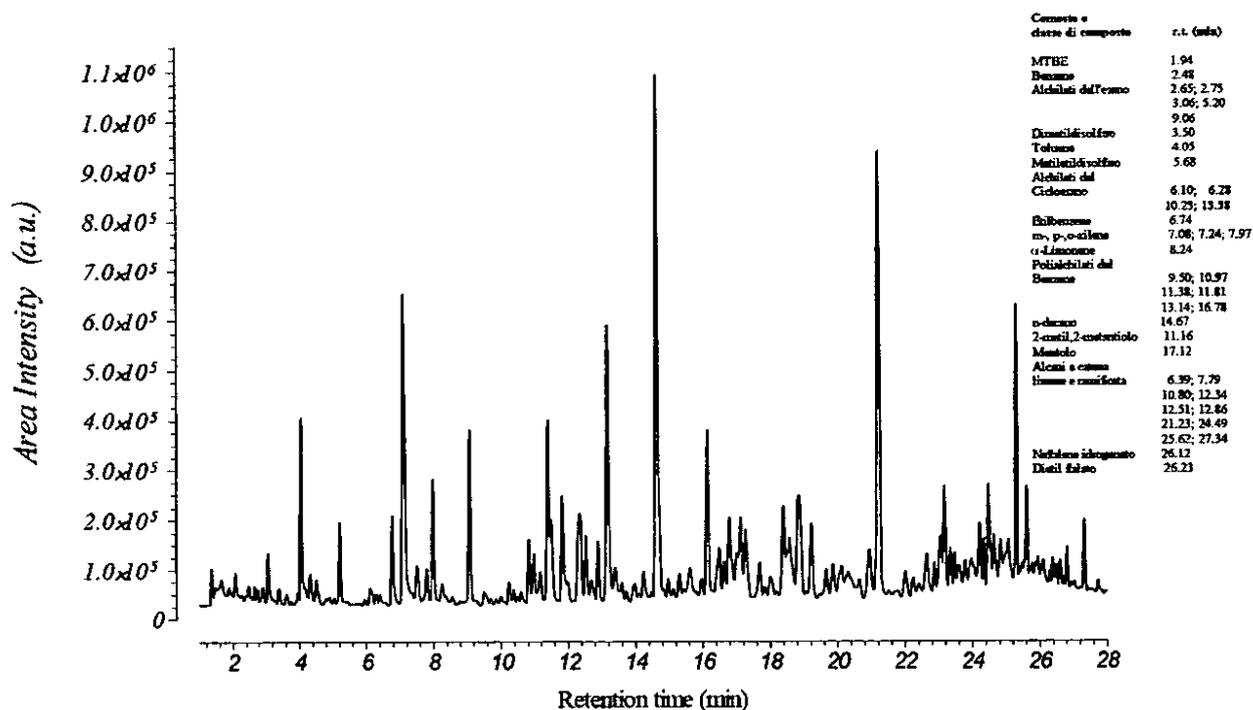
L'isolamento dello ione, rende più immediato il confronto della molecola nel campione con quella della "libreria"; il responso è inequivocabile, soprattutto se si effettua il confronto con i relativi standard, che confermano l'effettiva presenza dei composti in esame, sia in termini di "tempi di ritenzione", come pure di "spettro di massa".

La stessa procedura viene realizzata per le molecole standard e per le classi di composti riscontrate nei campioni. Infatti, nella Figura 6, sono evidenziati gli ioni relativi ad alcuni composti presenti nel campione, e quelli relativi alle classi di composti identificati. In particolare, l'identificazione dello ione parente relativo alle classi di composti presenti, viene realizzata attraverso uno screening della maggior parte dei picchi costituenti il cromatogramma in esame, e a seguire, tramite la libreria NIST, si identifica il più probabile.

Secondo quanto già anticipato, si è focalizzata l'attenzione sulle molecole di composti che determinano l'insalubrità e/o la molestia olfattiva in un dato ambiente.

È emerso dallo screening effettuato che i composti maggiormente presenti nell'aria dell'impianto TAP sono quelli riportati con i relativi tempi di ritenzione nel "cromatogramma tipo" della Figura 7 riferito alla prevasca. Nonostante siano stati identificati molti composti, risulterebbe alquanto dispendioso, in termini temporali ed economici, effettuare un'analisi quali-quantitativa per ogni singolo composto, piuttosto che adottare la strategia dell'accomunamento nella classe di composti di appartenenza.

Figura 7: Prevasca TAP 22/07/2009 ore 08:45: analisi gas-cromatografica dei componenti separati



Inoltre, poiché la maggior parte dei picchi risultano essere relativi ad isomeri strutturali delle diverse molecole (esempi tipici nel caso degli xileni, dei trimetil benzeni e degli alcani), è noto che lo ione molecolare risulta identico per la maggior parte di tali isomeri. Infatti, la Figura 7 mostra il cromatogramma tal quale relativo ad uno dei campioni in esame, e nella Figura 8, il picco od i picchi tipici estratti mediante la selezione dello specifico ione di massa. Da rilevare che è stato indicato con la dicitura "cromatogramma tipo" un cromatogramma che contiene tutti i composti rinvenuti al TAP. Lo screening dei cromatogrammi ha permesso di accertare che in quello riferito alla prevasca dell'impianto TAP sono presenti tutti i composti e le classi di composti indagati durante la campagna di monitoraggio.

Ogni segnale derivante dalla selezione dello ione parente, possiede la massima intensità per un determinato rapporto m/z, come risulta dalle scale relative di ogni cromatogramma.

Infine, l'integrazione dei picchi, necessaria a trasformare il valore numerico in dato quantitativo, è stata effettuata automaticamente dal software di gestione dello strumento, per cui i parametri d'integrazione sono uguali per tutti i picchi in esame.

La medesima procedura è stata utilizzata per l'analisi quantitativa degli standards, a diverse concentrazioni. Inoltre, la modalità operativa adottata, consente di ottenere risultati attendibili ed univoci.

Le molecole utilizzate come standard sono:

1. Benzene;

2. Toluene;
3. Etilbenzene;
4. Xilene (miscela di isomei);
5. n-Esano;
6. Metil-terbutil-etero (MTBE);
7. Dimetil- disolfuro (DMDS);
8. n-decano.

Nelle pagine seguenti (Figure 9 e 10) sono riportate le curve di calibrazione ed i rispettivi parametri di interpolazione, per tutti gli standard adottati. Si nota che il "fitting" è in tutti i casi ≥ 0.99 .

Figura 8: Identificazione cromatografica dei composti e Classi di composti nella Prevasca del TAP

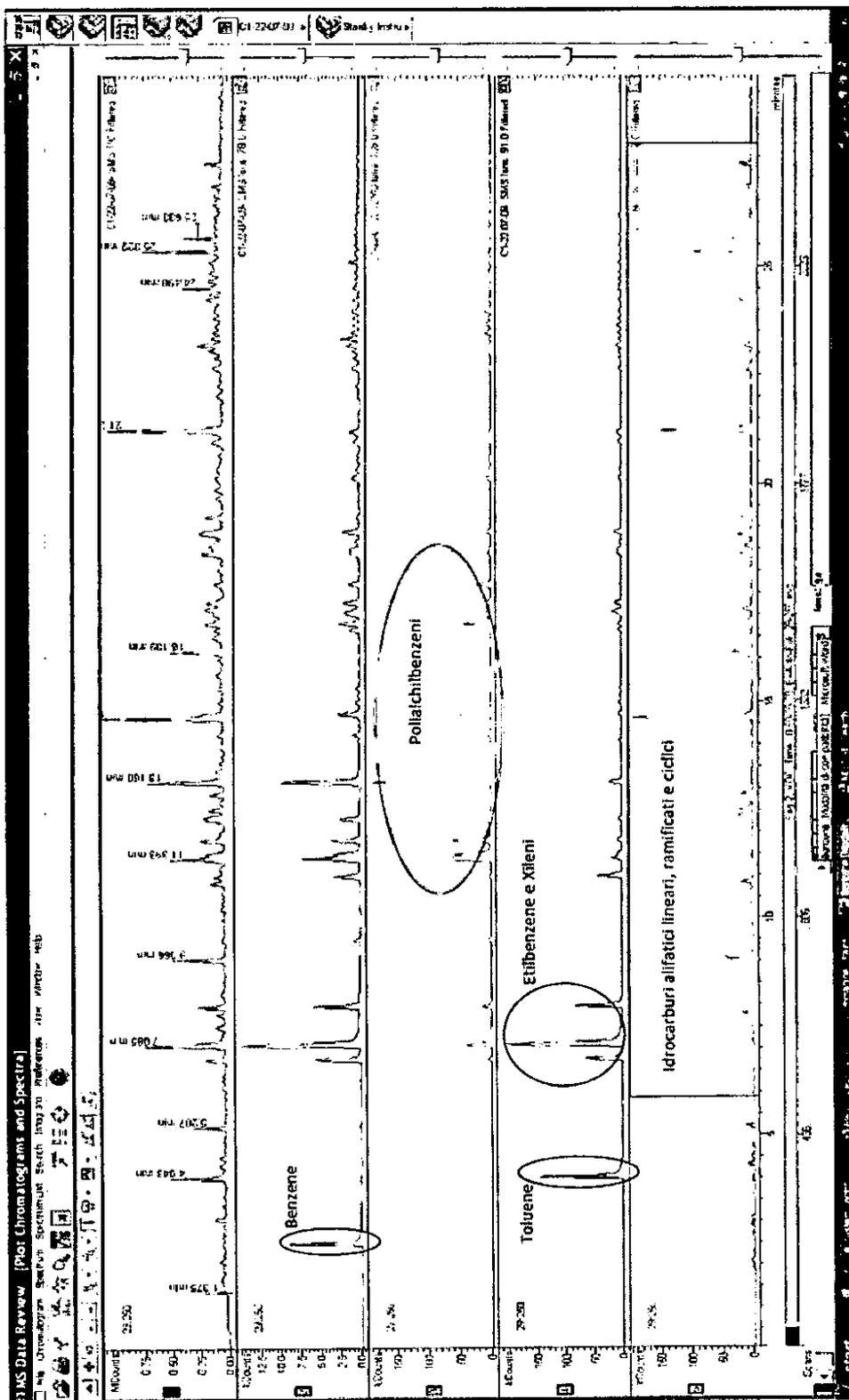


Figura 9: Curve di Calibrazione degli Standards adottati

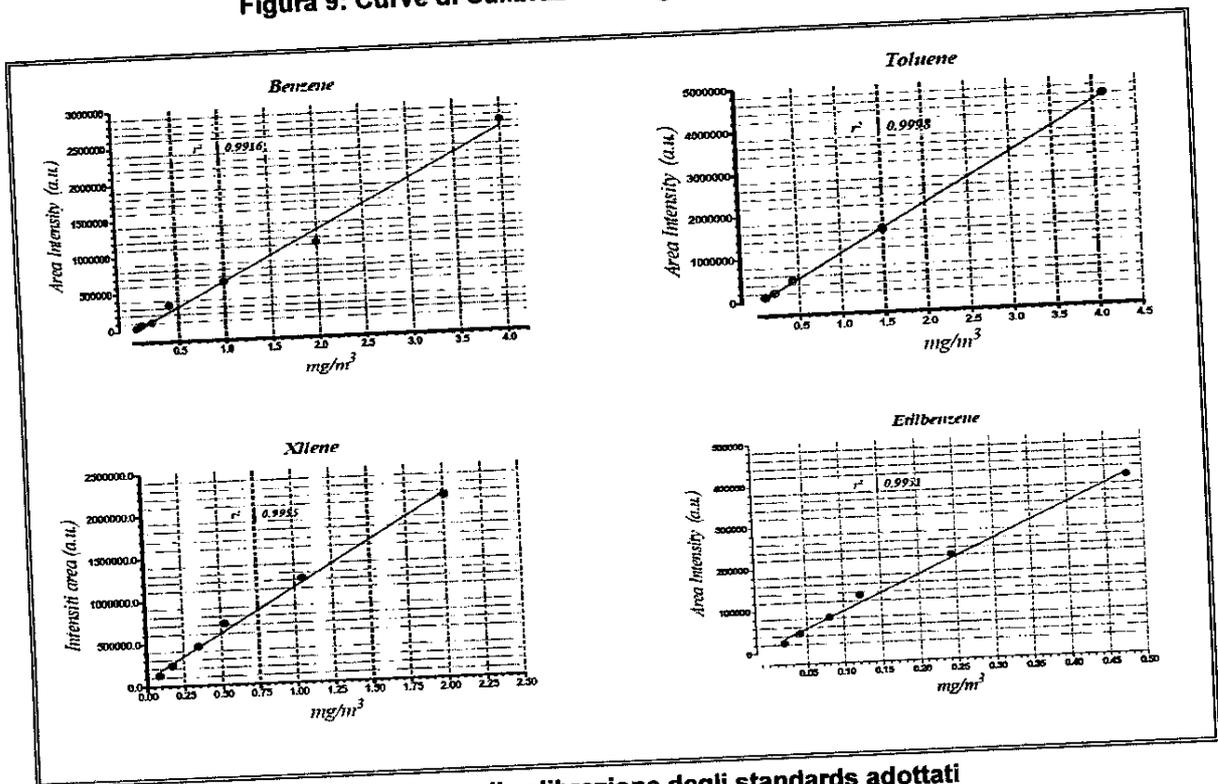
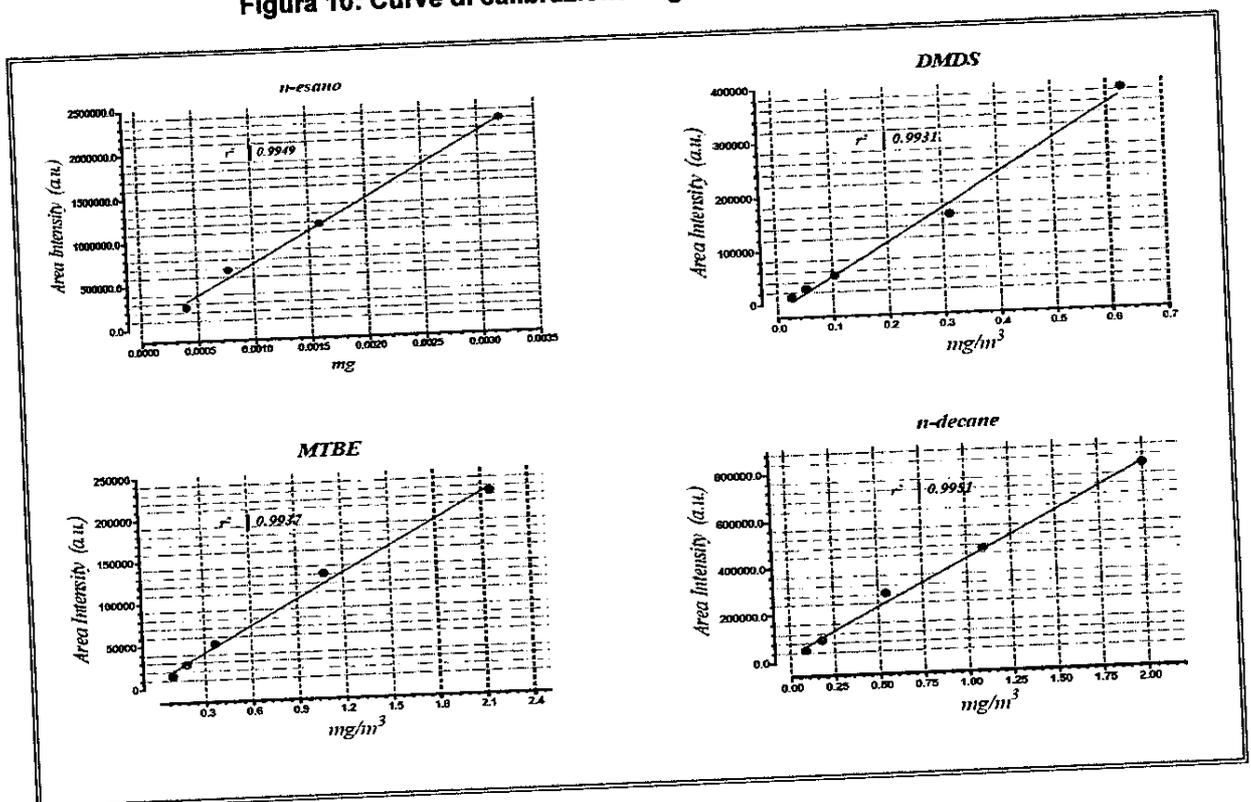


Figura 10: Curve di calibrazione degli standards adottati



L'analisi quantitativa dei composti presenti nei campionamenti effettuati durante la campagna di monitoraggio 2009, si è avvalsa dei fattori di risposta riferiti agli standards. In particolare:

- a) La quantizzazione degli idrocarburi alifatici, ha utilizzato il fattore di risposta del n-esano (m.m. 86; $m/z_{max}=57$) in quanto:
- è accertata la presenza di molti derivati;
 - lo standard possiede un odore molto simile alla benzina e ne è un costituente;
 - è relativamente nocivo;
 - possiede il rapporto m/z più frequente per la classe in oggetto.

Nel "cromatogramma tipo" che riporta i composti e le classi di composti individuate, sono presenti anche composti del cicloesano che ha un lieve odore idrocarburo, ed è comunque assimilabile al n-esano; si è quindi ritenuto valido il riferimento a quest'ultimo.

Inoltre, come risulta dalla Figura 8, il rapporto $m/z = 57$ è tipico anche del n-decano: in questo caso tuttavia si è preferito non sommarne il contributo all'insieme degli altri composti estrapolati aventi lo stesso "lone molecolare", in quanto il n-decano è nettamente distinguibile e di notevole intensità nei campioni e nei cromatogrammi in esame, oltre ad essere uno dei costituenti altamente infiammabili delle benzine, con un OT del n-esano (0.69 vs 1.5 ppm).

- b) La quantizzazione dei polialchil benzeni, ha utilizzato il fattore di risposta degli xileni isomeri.

4.2.2. Risultati della seconda campagna di monitoraggio

Le Tabelle 12 e 13 riportano per ogni campione relativo alla campagna di monitoraggio luglio-ottobre 2009 i livelli di concentrazione in mg/m^3 per i composti e le classi di composto identificati.

I campionamenti sono stati effettuati secondo una triplice frequenza giornaliera, tenuto conto degli effettivi giorni di prelievo: in media, durante le otto ore lavorative quotidiane, è stato effettuato un campionamento ogni 2,5 ore, in modo tale che i prelievi ricoprirono la durata temporale necessaria ad identificare eventuali cambiamenti nel normale andamento dell'impianto TAP o scarichi anomali in prevasca.

Tabella 12: Analisi quantitativa dei campioni prelevati in Prevasca.

Campione	Alifatici	Decano	Benzeno	Toluene	Xileni	Etilbenzene	Polialchilbenzeni	Dimetildisolfuro	MTBE
	mg/m^3	mg/m^3	mg/m^3	mg/m^3	mg/m^3	mg/m^3	mg/m^3	mg/m^3	mg/m^3
A1 (14/07/09)	-	0,0998	0,0310	0,2719	0,4861	0,1295	0,5056	-	0,0563
A2 (14/07/09)	0,1540	0,3938	0,0362	0,4067	0,8746	0,2096	1,6306	-	0,0445
A3 (14/07/09)	0,4230	1,6490	0,0585	0,5092	0,9082	0,2313	2,2581	0,2275	0,3637
A4 (15/07/09)	0,0855	0,2215	0,0207	0,0093	0,1489	0,0541	0,2237	0,0518	0,2031
A5 (15/07/09)	0,2871	-	0,0393	0,4033	0,8404	0,0005	1,5090	0,0868	0,1200
A6 (21/07/09)	0,1057	0,1299	0,0275	0,2502	0,4648	0,1274	0,5342	-	0,0446



Studio sul potenziale emissivo del Trattamento Acque di Processo (TAP)
Raffineria di Milazzo S.C.p.A.

Campione	Alifati	Decano	Benzen	Toluen	Xileni	Etilbenzen	Polialchilbenze	Dimetildisolfur	MTBE
	ci	o	e	e		e	ni	o	
	mg/m ³								
A7 (22/07/09)	0,4057	1,6197	0,0538	0,5767	1,4541	0,3370	3,4909	-	0,0505
A8 (22/07/09)	0,2712	0,8620	0,0902	0,9982	1,8670	0,4294	2,7334	-	0,0754
A9 (24/07/09)	0,1199	0,2001	0,0529	0,2401	0,4456	0,1164	0,5864	-	0,1296
A10 (24/07/09)	0,2444	0,3823	0,1293	1,0517	1,7590	0,4123	1,8062	-	0,2671
A11 (28/07/09)	0,0033	-	-	0,0018	0,0029	0,0009	-	-	-
A12 (28/07/09)	0,2350	0,7430	0,0668	0,8189	1,9644	0,4241	3,5453	-	0,1133
A13 (04/08/09)	0,1445	0,6204	0,0049	0,0082	0,3200	0,0925	0,5801	-	0,0521
A14 (05/08/09)	0,1264	0,3299	0,0287	0,1398	0,2127	0,0666	0,3226	0,0719	0,2886
A15 (05/08/09)	0,4080	1,6740	0,0695	0,5558	0,9684	0,2549	1,9954	0,2070	0,6838
A16 (20/10/09)	0,4364	1,9120	0,0429	0,6223	1,4654	0,3577	3,1181	0,0837	0,0927
A17 (20/10/09)	0,4940	1,990	0,0581	0,7076	1,6932	0,3897	3,8345	0,1511	0,1274
A18 (22/10/09)	0,0004	-	-	0,0020	0,0019	0,0008	-	-	-
A19 (22/10/09)	0,4439	1,7436	0,0749	0,7010	1,3607	0,3213	2,9562	0,2658	0,6690
A20 (22/10/09)	0,1496	0,4008	0,0342	0,2065	0,3665	0,1007	0,6097	0,1040	0,2409
A21 (22/10/09)	0,4752	1,9372	0,0686	0,6789	1,4143	0,3371	3,3338	0,3458	0,4301

Tabella 13: Analisi quantitativa dei campioni prelevati all'API-TAP.

Campione	Alifatici	Decano	Benzene	Toluene	Xileni	Etilbenzene	Polialchilbenzeni	Dimetildisolfuro	MTBE
	mg/m ³								
B1 (14/07/09)	0,2409	0,3944	0,0484	0,1378	0,2982	0,0901	1,1060	0,0292	0,2910
B2 (14/07/09)	0,1356	0,2254	0,0857	0,1760	0,3182	0,0933	0,6366	0,0811	2,4604
B3 (22/07/09)	0,0268	0,7660	0,07051	0,2457	0,5209	0,1509	2,4912	0,0443	0,3205
B4 (22/07/09)	0,1241	0,2676	0,0231	0,1636	0,2977	0,0917	0,3277	-	-
B5 (04/08/09)	0,2830	0,7459	0,0540	0,3281	1,1802	0,2959	2,2666	-	0,0229
B6 (05/08/09)	0,1331	0,4239	0,0209	0,2532	0,6563	0,1564	1,0015	-	0,0249
B7 (29/09/09)	0,3290	0,6023	0,1533	0,3428	0,6679	0,1883	1,7174	0,1471	1,4830
B8 (15/10/09)	0,1293	0,2679	0,0528	0,2125	0,3822	0,0930	0,8328	0,0010	0,2939
B9 (22/10/09)	0,4553	0,6989	0,0657	0,2532	0,6151	0,1646	2,7431	0,0554	0,3508
B10 (22/10/09)	0,2722	0,4749	0,1478	0,3775	0,7672	0,2029	1,8622	0,1738	0,9002
B11	0,1777	0,2941	0,0383	0,1175	0,2605	0,0748	0,9266	0,0249	0,2401



(30/10/09)									
B12 (04/11/09)	0,1755	0,3213	0,1011	0,2236	0,4445	0,1268	1,0108	0,1048	1,0022

La Tabella 14 mostra i valori di TLV-TWA e/o TLV-STEL dei composti indagati e riscontrati nei campioni effettuati durante la campagna di monitoraggio 2009 ed i relativi valori di soglia olfattiva (OT).

Risulta evidente che l'attenzione si è focalizzata essenzialmente sui composti che risultano maggiormente presenti nei campioni prelevati e che sono maggiormente indiziati per la loro capacità di produrre molestia olfattiva e/o nocimento alla salute umana; in ogni caso sussiste una corrispondenza con i composti che sono normalmente attinenti ad un ciclo di raffinazione.

La maggior parte dei prodotti rinvenuti nei campioni, coincide con i prodotti costituenti tipici di una benzina.

Tabella 14: Limiti STEL, TLV, Ceiling e OT dei composti indagati

Composto	TLV-TWA	TVL-STEL	Ceiling	OT
	ppm (mg/Nm ³)	ppm (mg/Nm ³)		ppm (mg/Nm ³)
n-Esano	20 (70,5)	-	50 ppm	1,5 (5,36)
Cicloesano	100 (345)	-	700 mg/m ³	2,5 (8,62)
n-Decano	-	-	-	0,62 (3,60)
DMDS	-	-	-	0,0022 (0,006)
MTBE	40 (144)	-	200 mg/m ³	0,0025-0,74 (0,0089-2,64)
ETBE	> 20	-	200 mg/m ³	0,001-0,002
TAME	20 (80)	-	-	0,007-0,016 (0,028-0,064)
Benzene	1 (3,2)	2,5 (8)	25 ppm	2,7 (8,70)
Toluene	50 (188)	-	500 ppm	0,33 (1,24)
Xileni	*50 (217) (Xileni totali)	150 (650) (Xileni totali)	150 ppm	0,38-0,041-0,058 o-, m-, p- 1,65-0,18-0,25
Etilbenzene	100 (442)	200 (884)	434 ppm	0,17 (0,74)
Trimetilbenzene isomeri	20 (100)	-	123 ppm	0,12-0,17 (0,6 - 0,85)
Cumene	20 (100)	50 (250)	-	0,0084 (0,042)
2-Fenilpropene	50 (246)	100 (492)	-	-
Metilnaftaleni	0,5 (3)	-	25 ppm	-
Dietil-ftalato	0,55 (5)	-	10 mg/m ³	-
Benzina: totale HC	300 (890)	500 (1480)	-	-

*Questo limite si riferisce a ciascuno degli isomeri o-, m-, p-. I dati sono ricavati dall'A.C.G.H.I. 2008. I limiti relativi alle 8 ore sono regolati dal D.lgs. 81/08.

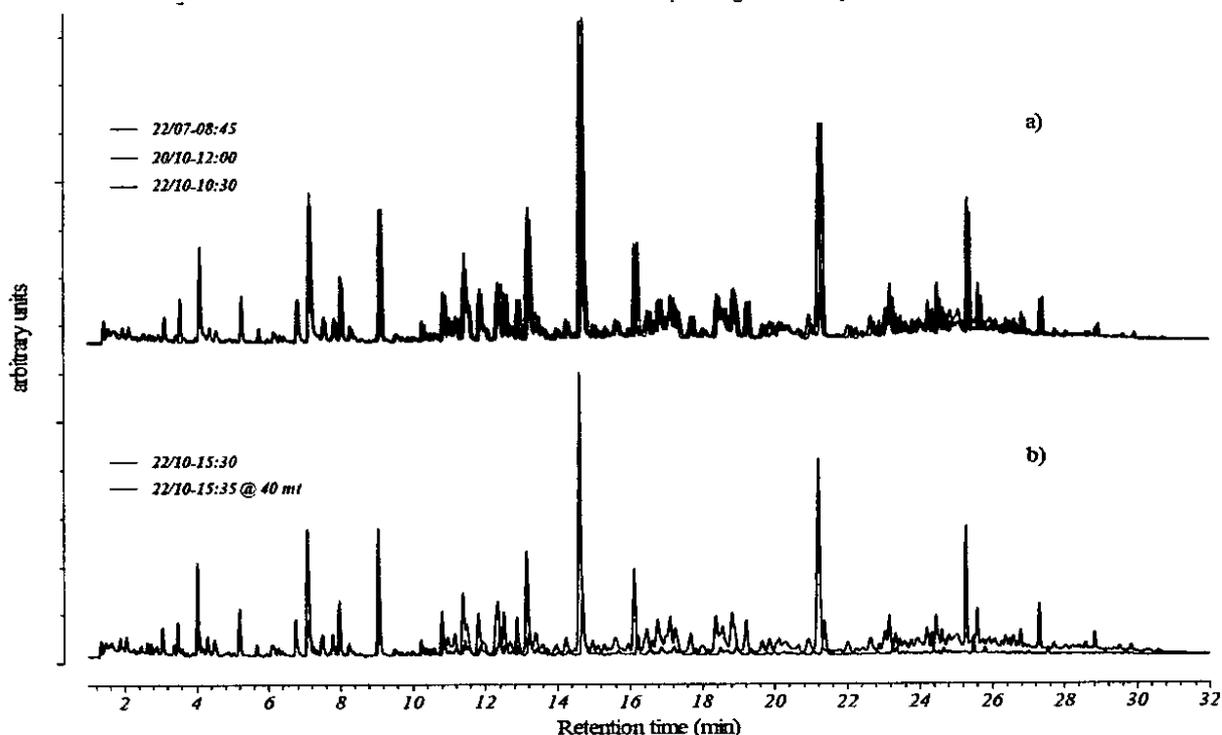
È stato inserito, ove disponibile il limite riferito al TLV-Ceiling, che rappresenta il valore limite della concentrazione immediata da non superare mai, come pure quella nei 15 minuti relativi al TLV-STEL e durante le otto ore lavorative (TLV-TWA). Il parametro restrittivo TLV-STEL è stato assunto come riferimento nelle analisi "spot" che costituiscono la modalità di campionamento usata in questo studio.

Nel caso della **Prevasca dell'Impianto TAP**, i cromatogrammi dei vari campionamenti effettuati separano i composti chimici presenti, e indicano che per essi si verifica essenzialmente lo stesso andamento nel tempo, sia nel caso di prelievi effettuati a luglio

come pure a settembre. Questo risultato rende possibile di individuare un "cromatogramma-tipo" (vedi Figura 7) attraverso cui poter identificare i composti in ogni caso presenti, nonché mettere in evidenza le eventuali diversità rispetto ad altre strutture del TAP.

Il cromatogramma-tipo (Figura 11 a)) evidenzia una pressoché completa sovrapposizione di alcuni tracciati che si riferiscono a campioni prelevati in diversi mesi, giorni e orari, mentre nella (Fig. 11 b)) vengono rappresentate le concentrazioni degli stessi composti, a diversa distanza dall'ingresso dei reflui in prevasca.

Figura 11: Andamento delle concentrazioni a) in diversi giorni e b) a diverse distanze dalla Prevasca



In dettaglio, la Figura 11 a) consiste nella sovrapposizione di tre cromatogrammi che hanno esattamente lo stesso sviluppo, con variazioni solo marginali delle intensità relative di qualche picco, mentre la Figura 11 b) evidenzia la differenza di concentrazione tra un campione del flusso gassoso in uscita dalla prevasca in rosso ed un campione prelevato a ~30-40 mt. dall'ingresso dei reflui in prevasca in blu.

Molti composti, specialmente quelli a più elevato peso molecolare (con tempi di ritenzione ≥ 16 minuti, cioè costituiti da molecole con massa $\geq C_9$), risultano assenti, ad indicare che durante il percorso buona parte di essi viene dispersa nell'ambiente, per diluizione della carica.

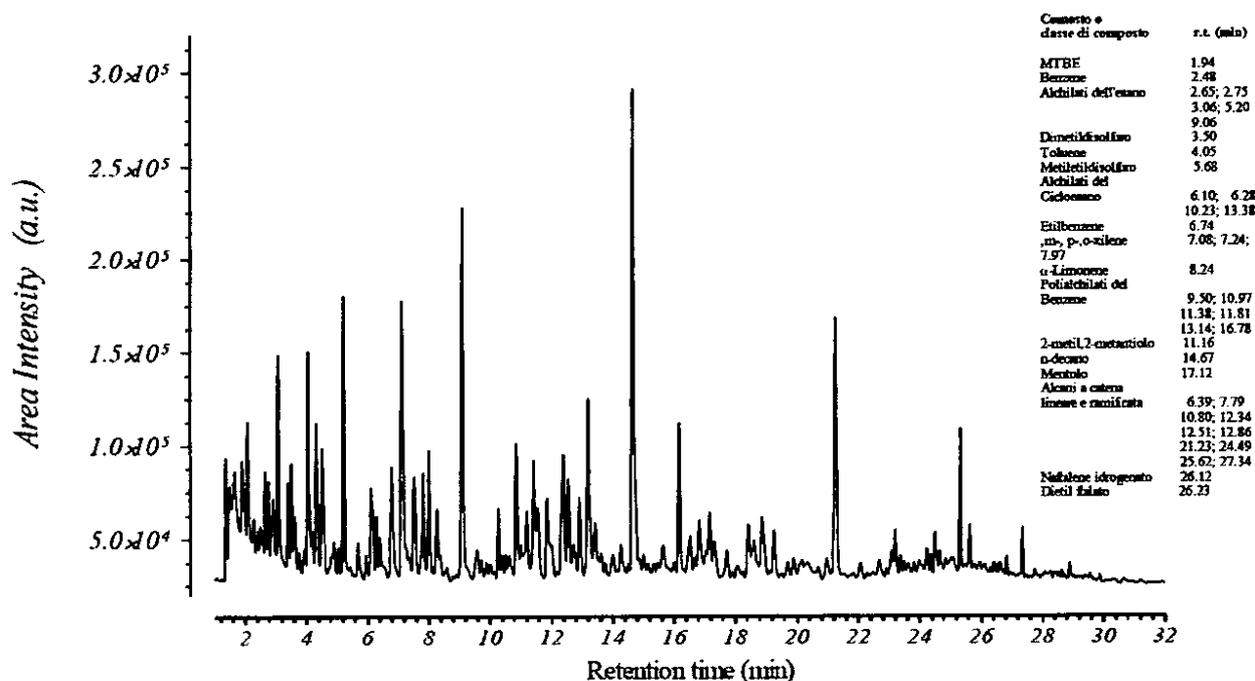
Le evidenze sperimentali raccolte tengono conto dei fattori meteorologici e sono di notevole rilevanza in quanto dimostrano che parametri come la direzione e la velocità del



vento e le caratteristiche stagionali si ripercuotano sul rilevamento delle specie chimiche all'interno ed all'esterno della Raffineria.

Il cromatogramma della Figura 12, riporta invece le concentrazioni dei composti alla distanza di ~30 mt dall'ingresso della prevasca del TAP, con una velocità del vento pari a ~7 m/s, come rilevato dalla Centralina meteo.

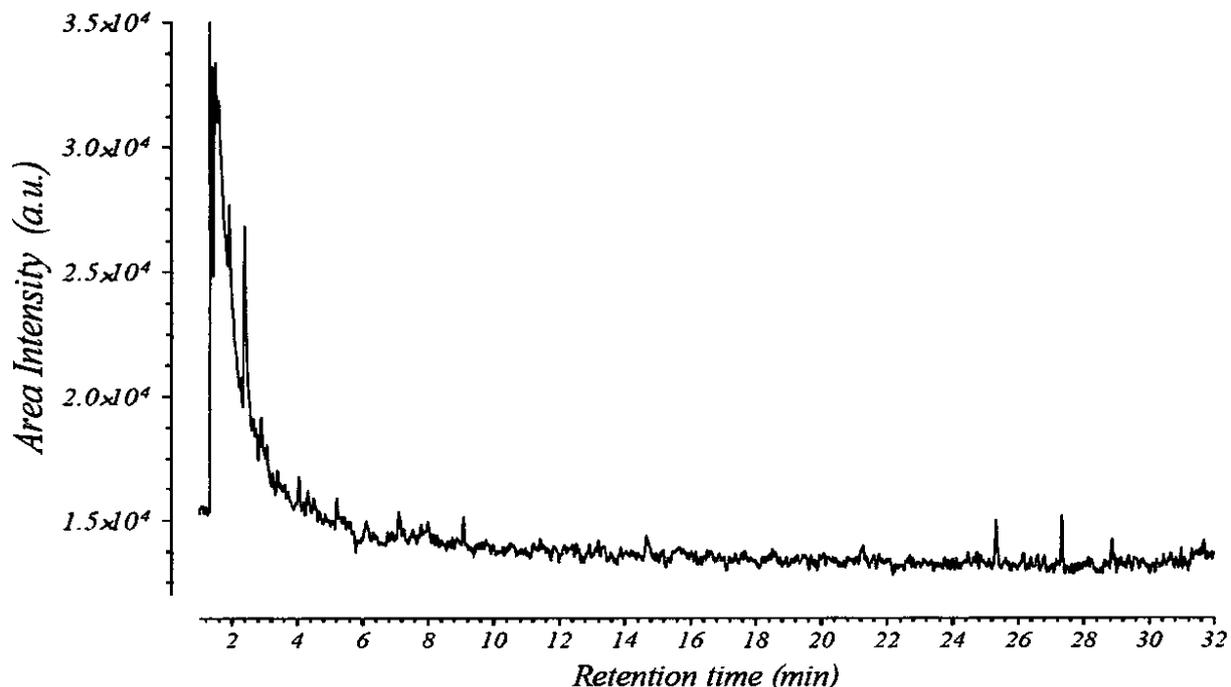
Figura 12: Prevasca 20/10/2009: Prelievo a 30 m ingresso reflui alle ore 12:15



I picchi dei singoli composti sono netti e meglio definiti rispetto al cromatogramma riportato in Figura 11 b), indice del fatto che la propagazione delle molecole è stata uniforme e senza dispersione fino al punto di campionamento.

Infine, ancora più significativo risulta essere il campionamento, effettuato in contemporanea, alla distanza di ~50-60 m dalla prevasca, come risulta da un cromatogramma analogo a quello riportato nella Figura 13.

Figura 13: Prevasca TAP: Prelievo a 60 m da ingresso reflui



E' evidente che, nonostante la diffusione dei composti chimici nell'atmosfera ad opera del vento, le molecole si distribuiscono in un elevato volume di aria, con diminuzione della loro concentrazione e non vengono più rilevate oltre un raggio di 50 m.

I dati delle concentrazione riportate nelle Tabelle 12 e 13, relative a tutti i cromatogrammi delle analisi effettuate ed a quelli riportati nelle Figure 11, 12 e 13, indicano che le quantità dei composti rinvenuti è molto bassa o in alcuni casi, essi risultano addirittura assenti.

Infine è significativo che non si abbia alcun superamento dei valori limite indicati in precedenza per i composti e per le classi di composti cui si è fatto riferimento in rapporto alla loro nocività e/o molestia olfattiva.

Le stesse considerazioni possono essere estese alla situazione nelle **Vasche API-TAP**, per le quali la Figura 14 rappresenta il "cromatogramma-tipo" dei composti rilevati e la Figura 15 mostra il confronto tra i campionamenti effettuati in diversi giorni (Figura 15 a) e in diversi punti di prelievo (ingresso reflui, a metà lunghezza ed alla fine delle vasche: Figura 15 b).

Figura 14: "Cromatogramma tipo" delle vasche API-TAP

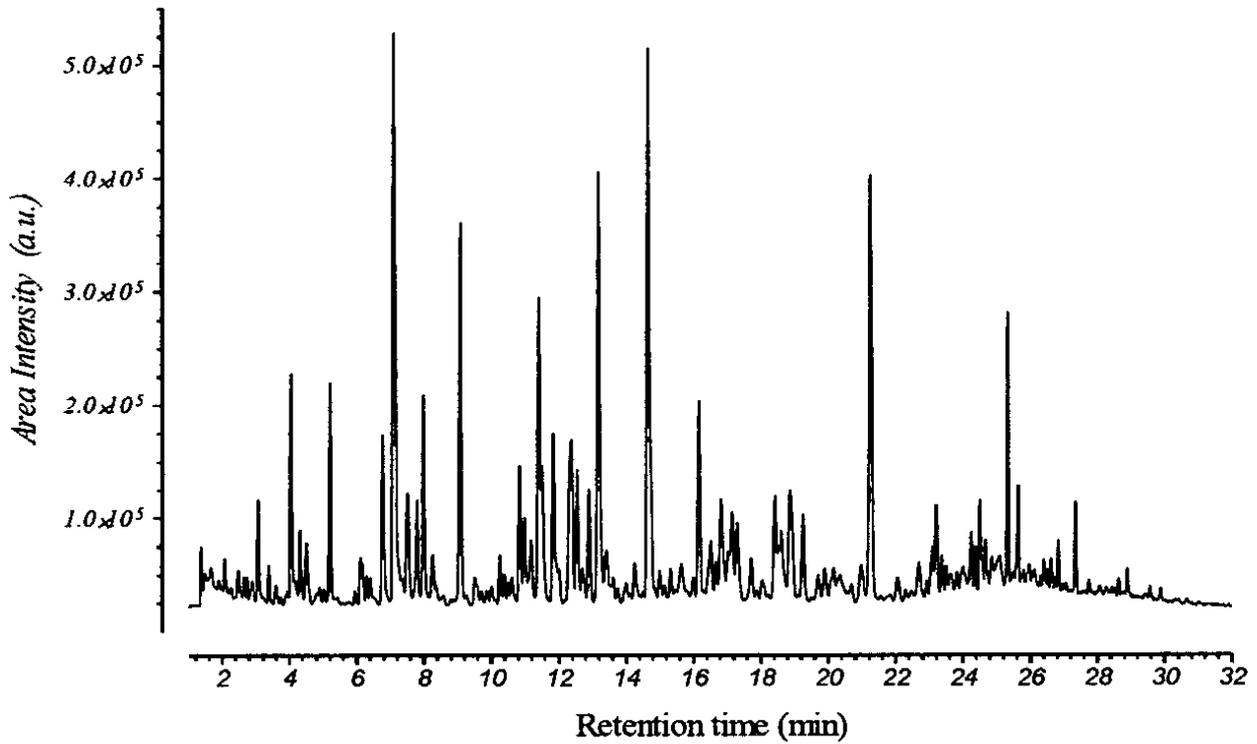
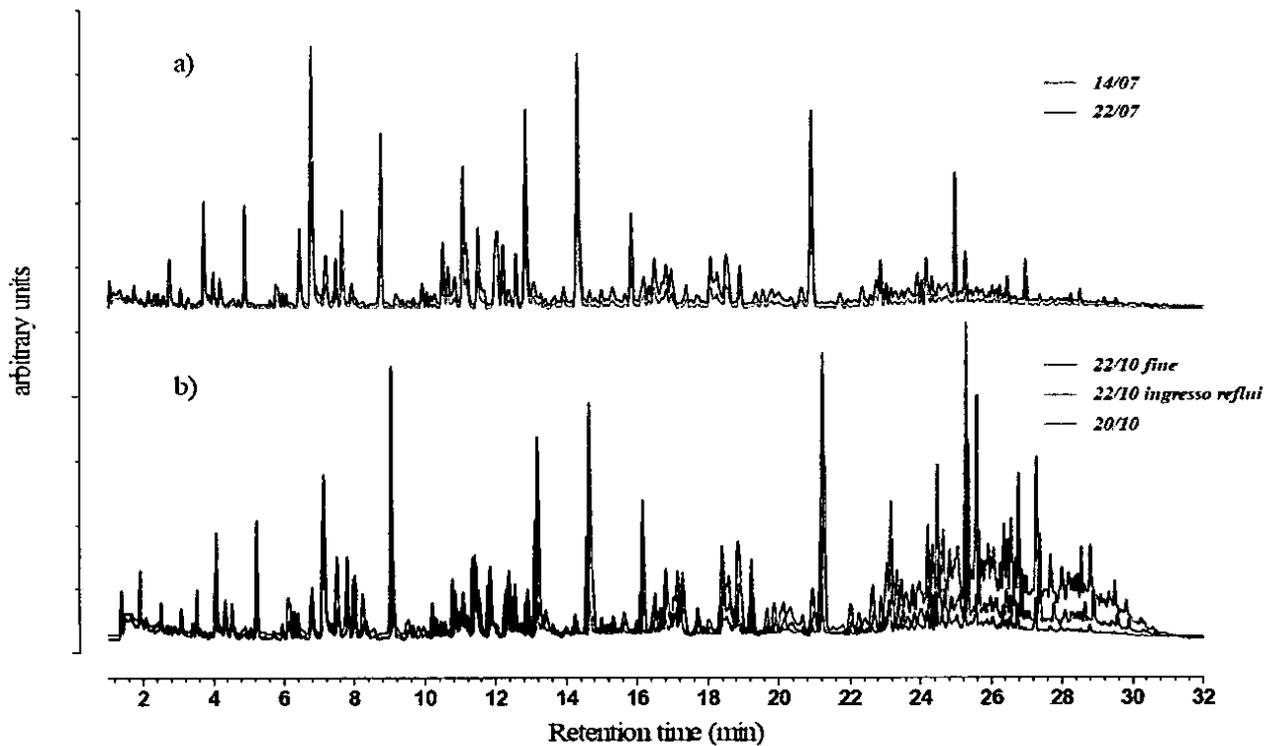


Figura 15: Campionamenti API-TAP in a) diversi giorni e b) diversi punti della vasca



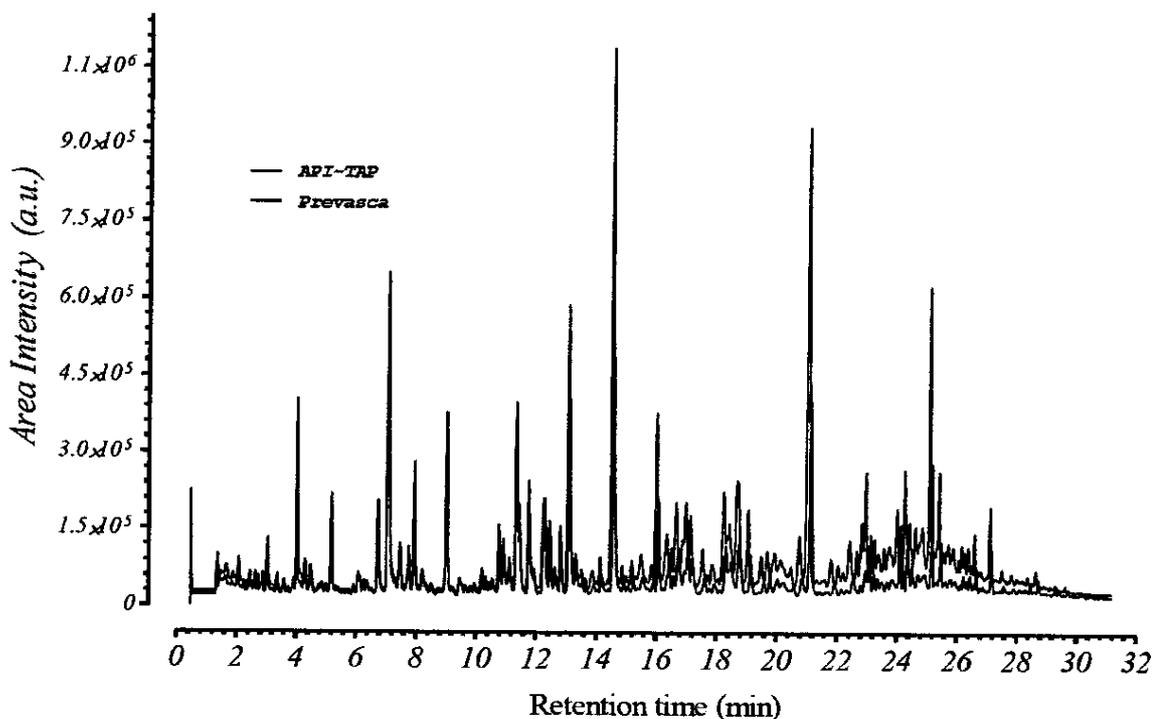
In quest'ultimo caso si nota come, pur effettuando i campionamenti in giorni diversi, l'andamento delle emissioni è praticamente uguale, almeno in termini di composti presenti.

Una differenza di tipo quantitativo viene tuttavia riscontrata man mano che il campionamento si effettua allontanandosi dal punto di ingresso reflui, in quanto la concentrazione dei composti presenti nel refluo diminuisce.

Da notare che tutti i campionamenti sono stati effettuati a pelo d'acqua, in quanto le vasche V-402 sono a livello rialzato rispetto alla prevasca.

I cromatogrammi nella Figura 16 sono rappresentativi di un confronto tra le emissioni provenienti dalla Prevasca e quelle provenienti dalle Vasche API-TAP: le concentrazioni degli stessi composti riscontrati all'API-separator sono inferiori rispetto a quelle rinvenute nella prevasca.

Figura 16: Confronto delle concentrazioni in Prevasca e in API-TAP



Il risultato è in accordo con la sequenza operativa del TAP che prevede l'operazione di Equalizzazione, cioè il passaggio delle acque dalla Prevasca ai Serbatoi di equalizzazione Tk 77 e 78, dove i reflui subiscono una separazione preliminare per gravità degli eventuali solidi sospesi e dei composti a densità diversa; la carica viene quindi inviata dalla testa dei Serbatoi alle Vasche API-TAP, dove subisce la vera e propria separazione dei solidi sospesi. Questo dato costituisce un ulteriore motivo per la scelta del cromatogramma relativo alla prevasca come rappresentativo dell'Impianto TAP.



In analogia ai riscontri descritti per la Prevasca, anche nel caso delle Vasche API-TAP non risultano concentrazioni che superino i valori di riferimento considerati.

5. CONCLUSIONI

L'elaborazione dei dati ottenuti durante le campagne di monitoraggio presso l'Impianto di Trattamento Acque di Processo (TAP) della Raffineria, nei periodi marzo-settembre 2008 e luglio-ottobre 2009, comporta le seguenti valutazioni:

- La "Prevasca" rappresenta la sorgente emissiva più rappresentativa dell'Impianto TAP in termini di tipologia di composti odorigeni; le vasche API-TAP sono caratterizzate da emissioni dei medesimi composti, ma con livelli di concentrazione degli stessi inferiori rispetto a quelli della "Prevasca".
- Le condizioni meteorologiche, con particolare attenzione alla direzione ed alla velocità del vento, costituiscono un fattore cardine nelle modalità di dispersione dei VOCs in atmosfera. Quando la velocità del vento è ≥ 5 m/s, la concentrazione riscontrata a una distanza di ca. 30 mt dalla Prevasca è paragonabile a quella rinvenuta nelle immediate vicinanze, a causa della geometria di posizionamento dell'Impianto nel punto di campionamento ("Effetto Canyon");
- Le misure effettuate a diverse distanze hanno quindi evidenziato che le emissioni provenienti dalla Prevasca hanno un raggio d'azione di ca. 60 mt., oltre il quale non è stato riscontrato in alcun caso, una concentrazione tale da produrre molestia olfattiva;
- Altre caratteristiche stagionali, come l'aumento della temperatura media durante i mesi estivi, non comportano incrementi significativi nei valori della concentrazione riscontrata per i composti in esame;
- L'analisi mediante Gas Cromatografia/Spettrometria di Massa (GC/MS) ha permesso la speciazione chimica delle molecole presenti nell'aria campionata al TAP. I risultati dell'analisi strumentale hanno individuato una serie di composti chimici, costituenti tipici di una benzina. Tra questi si annoverano idrocarburi $C_4 - C_{12}$ (alcani, cicloalcani, aromatici, ecc.), quantità variabili di composti ossigenati (MTBE, ETBE) e tracce di derivati solforati (DMDS);
- La quantificazione di tali molecole, ed il confronto con i rispettivi Odor Threshold (OT) ha permesso di individuare i composti che con maggiore probabilità sono la causa dell'odore molesto riscontrabile in alcuni casi presso il TAP. Le corrispondenti molecole sono:
 - (i) Dimetil-disolfuro, DMDS (OT = 0.008 mg/m³);
 - (ii) MTBE (OT = 0.009 mg/m³);
 - (iii) Xileni (OT = 0.62 mg/m³);
 - (iv) Trimetil-benzeni isomeri (OT = 0.589 mg/m³).

È da precisare che, se la concentrazione delle molecole in oggetto non eguaglia o supera il pertinente valore di OT, queste non possono concorrere a determinare la sensazione odorigena percepibile. Un esempio tipico è costituito dal Toluene il cui



OT è pari a 1.24 mg/m^3 ; la sua concentrazione massima, riscontrata durante il periodo di campionamento, è pari a 1.05 mg/m^3 (campione A10) e non può essere la causa dell'odore percepito al TAP.

- L'analisi quantitativa dei composti-guida rilevati durante la campagna di monitoraggio 2009, con oltre 60 campionamenti, consente di affermare che in nessun caso si sono riscontrati valori superiori a quelli stabiliti dalla normativa vigente.
- Infine, la realizzazione di una caratterizzazione ("*finger print*") dell'impianto TAP, attraverso l'identificazione e quantificazione – più volte verificate – delle molecole che costituiscono le sue emissioni, avvalorata l'affermazione che, almeno nell'arco temporale della campagna di monitoraggio 2009, non sono stati accertati riversamenti all'esterno della Raffineria che possano in qualche modo essere direttamente imputati all'Impianto di Trattamento Acque di Processo (TAP) della Raffineria o ad esso riconducibili.

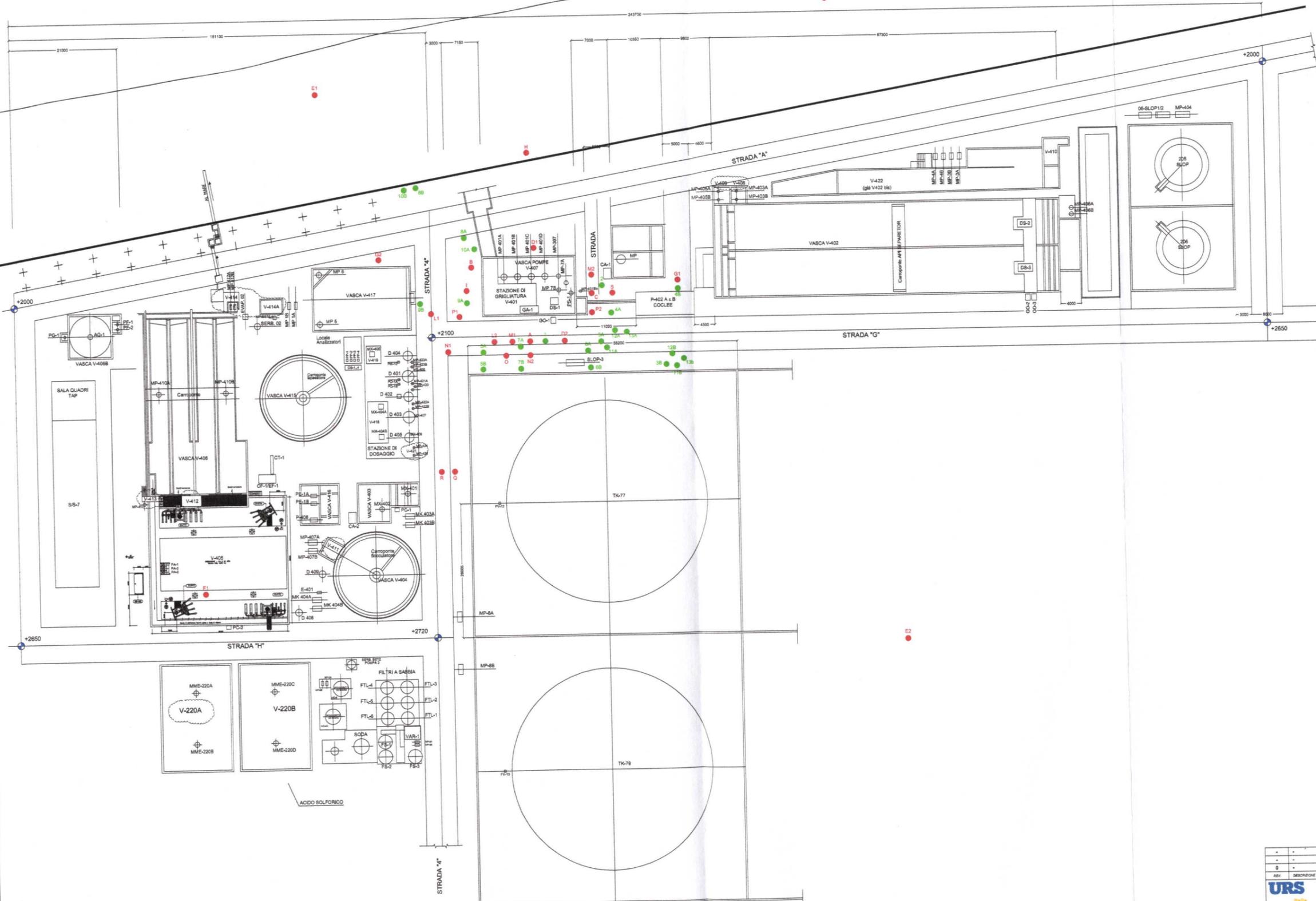


Allegati



Allegato 1

Ubicazione punti di monitoraggio della campagna Marzo – Settembre 2008



SEGNALAZIONE	DESCRIZIONE
E1	...
E2	...
E3	...
E4	...
E5	...
E6	...
E7	...
E8	...
E9	...
E10	...
E11	...
E12	...
E13	...
E14	...
E15	...
E16	...
E17	...
E18	...
E19	...
E20	...
E21	...
E22	...
E23	...
E24	...
E25	...
E26	...
E27	...
E28	...
E29	...
E30	...
E31	...
E32	...
E33	...
E34	...
E35	...
E36	...
E37	...
E38	...
E39	...
E40	...
E41	...
E42	...
E43	...
E44	...
E45	...
E46	...
E47	...
E48	...
E49	...
E50	...
E51	...
E52	...
E53	...
E54	...
E55	...
E56	...
E57	...
E58	...
E59	...
E60	...
E61	...
E62	...
E63	...
E64	...
E65	...
E66	...
E67	...
E68	...
E69	...
E70	...
E71	...
E72	...
E73	...
E74	...
E75	...
E76	...
E77	...
E78	...
E79	...
E80	...
E81	...
E82	...
E83	...
E84	...
E85	...
E86	...
E87	...
E88	...
E89	...
E90	...
E91	...
E92	...
E93	...
E94	...
E95	...
E96	...
E97	...
E98	...
E99	...
E100	...

LEGENDA
 ● PUNTI DI MONITORAGGIO AREA MARZO - GIUGNO 2008
 ● PUNTI DI MONITORAGGIO AREA LUGLIO - SETTEMBRE 2008

REV.	DESCRIPTORIO	DATA	DES.	CONTR.	APP.
0		22/10/2011	G.F.	L.B.	L.B.

URS
 RAFFINERIA DI MILAZZO

ALLEGATO 1: UBICAZIONE PUNTI DI MONITORAGGIO DELLA CAMPAGNA MARZO SETTEMBRE 2008

CODICE	N° COMMESSA	PILOT	SCALA	N° QUADRO	Foglio	di
01W01	46320034.00001	111	1:250	ALLEGATO 1	1	1

SCALA ORIGINALE