
TRASMISSIONE "CONTROLLATA" DEL DOCUMENTO:

PROCEDURA DI LAVORO	RAFFINERIA DI ROMA S.p.A.
DIPARTIMENTO TECNOLOGICO UOA PROCESSO	REVISIONE 1 DEL 12/12/2003 PAGINA 0 DI 14 SIGLA PAI.005
STIMA DELLE EMISSIONI ATMOSFERICHE DI SO₂, NO_x E CO₂	

Lista di distribuzione:

Master QAS – Ufficio SGS

(ARCHIVIO)

Firma **Responsabile Unità Operativa Aziendale**

STIMA DELLE EMISSIONI ATMOSFERICHE DI SO₂, NO_x E CO₂

INDICE

1. SCOPO
2. RIFERIMENTI
3. DEFINIZIONI
4. CAMPO DI APPLICAZIONE
5. RESPONSABILITÀ
6. FORMAZIONE
7. CALCOLO DELLA QUANTITÀ DI FUMI EMESSI
8. METODOLOGIA DI CALCOLO DELLE EMISSIONI DI SO₂
9. METODOLOGIA DI CALCOLO DELLE EMISSIONI DI NO_x
10. METODOLOGIA DI CALCOLO DELLE EMISSIONI DI CO₂
11. VALORI DI ATTENZIONE
12. VERIFICA DEI DATI
13. REGISTRAZIONE E CONSERVAZIONE DEI DATI

REDATTO

ADDETTO UOA PROCESSO

VERIFICATO E APPROVATO

RESPONSABILE DIPARTIMENTO

TECNOLOGICO

STIMA DELLE EMISSIONI ATMOSFERICHE DI SO₂, NO_x E CO₂

1) SCOPO

Scopo della presente procedura è di illustrare la metodologia seguita dalla Raffineria per la stima giornaliera delle emissioni atmosferiche di SO₂, NO_x e CO₂.

2) RIFERIMENTI

- ⇒ [Processo \(ISO 9001-2000\)](#): Ambiente
- ⇒ [MQAS Sez. 7](#) Processo di produzione del servizio
- ⇒ American Petroleum Institute, Technical Data Book – Petroleum Refining (IV Edition).
- ⇒ [DPR 203/88](#) Attuazione delle direttive CEE numeri 80/779, 82/884 e 85/203 concernenti norme in materia di qualità dell'aria, relativamente a specifici inquinanti, e di inquinamento prodotto dagli impianti industriali, ai sensi dell'art.15 della legge 16 aprile 1987, n. 183.
- ⇒ [DPCM 21 luglio 1989](#) “Atto di indirizzo e coordinamento alle regioni, ai sensi dell'art. 9 della L. 08.07.1986, n. 349 per l'attuazione e l'interpretazione del D.P.R. 203/88...”
- ⇒ [DM 12 luglio 1990](#) Linee Guida per il contenimento delle emissioni inquinanti degli impianti industriali e la fissazione dei valori minimi di emissione.
- ⇒ [DPR 25 luglio 1991](#) Modifiche all'atto di indirizzo e coordinamento in materia di emissioni significative e di attività a ridotto inquinamento atmosferico di cui al D.P.C.M. 21 luglio 1989.
- ⇒ [DPR n°416 26 ottobre 2001](#) Regolamento recante norme per l'applicazione della tassa sull'emissioni di anidride solforosa e di ossidi di azoto, ai sensi dell'articolo 17, comma 29, della L. n. 449 del 1997.

3) DEFINIZIONI

CO₂ (Anidride carbonica): gas prodotto da tutti i processi di combustione di carburanti fossili oltre che da processi naturali. Il comportamento in atmosfera è caratterizzato dall'assorbimento della radiazione infrarossa proveniente dalla superficie terrestre. La conseguenza principale del suo accumulo nell'atmosfera è il cosiddetto l'effetto serra, ossia un aumento della temperatura media dell'atmosfera.

NO_x (Ossidi di azoto): Gas prodotti nei processi di combustione per ossidare azoto contenuto sia nel combustibile che nell'aria comburente. Come la SO₂ può contribuire al fenomeno delle piogge acide.

SO₂ (Biossido di zolfo o anidride solforosa): gas presente nelle emissioni provenienti dalla combustione dei combustibili derivati dal petrolio o dal carbone. Elevate concentrazioni di SO₂ nell'aria possono determinare le cosiddette piogge acide.

Monitoraggio: insieme delle attività svolte nel tempo allo scopo di quantificare i parametri indicanti la qualità dell'aria.

STIMA DELLE EMISSIONI ATMOSFERICHE DI SO₂, NO_x E CO₂

4) CAMPO DI APPLICAZIONE

La presente procedura si applica all'attività di monitoraggio delle emissioni atmosferiche della Raffineria di Roma S.p.A.

5) RESPONSABILITÀ

E' responsabilità dell'UOA Processo assicurare il monitoraggio delle emissioni atmosferiche attraverso il metodo di stima qui di seguito descritto curandone gli aggiornamenti in base a quanto previsto dalla normativa vigente. E' inoltre sua responsabilità emettere, in caso di superamento dei valori di attenzione stabiliti dalla RdR, una non conformità grave, al fine di stabilire le opportune azioni correttive.

6) FORMAZIONE

Formazione specialistica attinente alla mansione da effettuare

7) CALCOLO DELLA QUANTITÀ DI FUMI EMESSI

La conoscenza della quantità di fumi uscenti dai camini di Raffineria è necessaria per il calcolo della diluizione dei vari inquinanti emessi. Per effettuare tale calcolo secondo effetto bolla saranno considerati fumi anidri, ovvero esenti da acqua, e prodotti mediante una combustione con eccesso d'aria corrispondente ad una concentrazione d'ossigeno pari al 3% vol. nei fumi finali. La valutazione della portata sarà effettuata sommando le quantità derivanti dalla combustione dei vari fuel utilizzati globalmente. Per il calcolo della diluizione dei vari inquinanti in corrispondenza a ciascun camino saranno calcolate stechiometricamente le quantità di fumi derivanti dalla combustione nelle stesse condizioni suddette, fumi anidri e contenuti d'ossigeno finale pari al 3% vol..

7.1 Calcolo della quantità di fumi provenienti dal fuel gas forni.

Il calcolo della quantità dei fumi derivanti dalla combustione del fuel gas viene effettuato a partire dalla quantità di fuel utilizzata globalmente e della sua composizione. Da quest'ultima sono calcolati stechiometricamente la quantità dei prodotti della reazione di combustione di ogni componente del fuel gas, togliendo dai componenti considerati l'acqua in maniera tale da conteggiare solo fumi anidri (vedi fig. 1). Aggiungendo a questi la quantità di azoto derivante dall'aria necessaria per la combustione, si ottiene la quantità dei fumi stechiometrica, cioè esente da aria residua, per ogni componente (vedi fig. 2). A questa quantità dovrà essere aggiunta una quantità d'aria pari al 14,3% vol. del quantitativo finale dei fumi, corrispondente ad una combustione con eccesso d'ossigeno pari al 3% vol. per calcolare la quantità di fumi derivante da ogni kg di fuel gas utilizzato (vedi fig. 2). La composizione è ricavata mediante analisi gas-cromatografica di un campione di gas prelevato giornalmente dall'accumulatore R0605. La quantità di gas consumata è valutata mediante lettura di contatore fiscale FQ 0605 effettuata giornalmente e corretta per pressione e temperatura attuali.

STIMA DELLE EMISSIONI ATMOSFERICHE DI SO₂, NO_x E CO₂

7.2 Calcolo della quantità di fumi provenienti dal fuel gas a B.D.

Il calcolo della quantità di fumi derivanti dalla combustione di questo stream è identico al precedente, considerando per esso una composizione pari alla media delle analisi gas-cromatografiche effettuate su tale corrente. Per il calcolo della portata di gas a torcia sono giornalmente rilevate le letture del contatore FQ 1711.

7.3 Calcolo della quantità di fumi provenienti dal gas ai piloti.

Questo gas è costituito da gas metano prelevato dalla rete in ingresso alla Raffineria e inviato direttamente ai piloti dei bruciatori dei forni.

Il calcolo della quantità di fumi derivanti dalla combustione di questo stream è identico al precedente, considerando per esso una composizione pari al 100% di metano ed una portata stimata.

7.4 Calcolo della quantità di fumi provenienti dal fuel oil.

Il calcolo della quantità di fumi derivanti dalla combustione del fuel oil è fatto a partire dalle analisi dell'olio in questione. Queste analisi sono: concentrazione di zolfo presente, viscosità e densità. Da questi ultimi due dati, tramite dei grafici dell'American Petroleum Institute (API Book, figg. 11A4.1 e 2B6.1) si ricava il rapporto in peso carbonio/idrogeno nel fuel oil (vedi fig. 3). Avendo così ottenuto le quantità relative di carbonio, idrogeno e zolfo nel fuel possiamo calcolare stechiometricamente la quantità di fumi prodotta dalla combustione di questi tre composti, togliendo dai componenti considerati l'acqua in maniera tale da conteggiare solo fumi anidri (vedi fig. 3). Sommando poi l'azoto proveniente dall'aria necessaria per la combustione si ha la quantità di fumi stechiometrica ovvero esente da aria per unità di peso del combustibile. A questa andrà poi aggiunta aria pari al 14,3% vol. del volume finale, corrispondente ad una presenza di ossigeno nei fumi del 3%. La quantità di fumi così calcolata dovrà essere moltiplicata per il consumo d'olio globale di Raffineria. Questo consumo è misurato mediante la rilevazione del livello del serbatoio di stoccaggio del fuel oil, S152, effettuata giornalmente. La differenza fra le misure di due giorni successivi corrisponderà al consumo registrato nell'arco della ventiquattro ore. Il volume così calcolato sarà moltiplicato per la densità a temperatura attuale per ricavare il peso di combustibile utilizzato. La densità considerata sarà quella determinata analiticamente al rifornimento del serbatoio. La temperatura è rilevata contestualmente al livello del serbatoio da un TI locale.

7.5 Calcolo della quantità di fumi emessi dal singolo camino

Per la valutazione della portata uscente dal particolare camino preso in esame saranno considerate le quantità di combustibili effettivamente utilizzate nel forno. Il calcolo sarà effettuato seguendo le procedure in precedenza descritte sommando i contributi derivanti da ciascun combustibile.

Per quanto riguarda la combustione del gas, la sua portata è valutata a partire dai misuratori di portata esistenti sui vari forni. Detta misura dovrà essere corretta per pressione e temperatura come descritto nel paragrafo 7.1.

La quantità di fuel oil consumata nella CTE è misurata dalle flange calibrate FRC 0554 e FRC 0557.

La restante quantità è consumata nei vari forni degli impianti e sarà valutata sottraendo quanto sopra indicato dal consumo globale di Raffineria, suddividendo quindi la restante parte per i vari

STIMA DELLE EMISSIONI ATMOSFERICHE DI SO₂, NO_x E CO₂

forni proporzionalmente al numero di bruciatori a olio effettivamente funzionanti ed al loro duty di design.

Per quanto riguarda il contributo dato dal gas ai piloti dei bruciatori, i fumi derivanti dalla combustione di questo gas sono stati divisi proporzionalmente al duty di design del forno considerato.

I fumi calcolati stechiometricamente dalla reazione di combustione saranno considerati anidri. La quantità d'aria presente in tali fumi sarà quella necessaria per fornire un eccesso d'ossigeno pari al 3% vol. nei fumi finali.

8) METODOLOGIA DI CALCOLO EMISSIONI DI SO₂

La quantità totale di SO₂ emessa dalla Raffineria viene calcolata come somma delle quantità emesse da cinque sorgenti distinte: fuel gas ai forni, scarichi a blow down, fuel oil ai forni, inceneritore impianto recupero zolfo e vapori della sour water stripper. La quantità di SO₂ così calcolata va rapportata al totale dei fumi di raffineria per tenere conto dell'effetto bolla e ricavare la concentrazione di tale inquinante. Detti fumi sono calcolati come somma di quelli emessi da ciascun camino definiti come descritto nel paragrafo precedente. Vengono inoltre calcolate le quantità di SO₂ emesse da ciascun camino della Raffineria a partire dalle quantità e dal tipo di combustibile utilizzati in ciascun forno mediante il metodo di seguito descritto. Rapportando quindi tali quantità alla portata di fumi uscenti dal singolo camino, calcolati come già descritto si otterrà la concentrazione di SO₂ uscente dal singolo camino.

Viene inoltre calcolata la concentrazione media mensile di SO₂ come rapporto fra la somma delle quantità totali emesse giornalmente, calcolate come descritto in precedenza, e la somma delle quantità di fumi totali anch'essi calcolati giornalmente a partire dall'inizio del mese corrente fino al momento di effettuazione del test. Tale concentrazione, riportata sul prospetto giornaliero delle emissioni di raffineria dove è indicata come "media mensile", è calcolata sulla base dei test esistenti nella banca dati emissioni SO₂. Il dato è da considerare definitivo alla chiusura del mese, quando esso diventa rappresentativo della concentrazione media emessa durante il periodo in esame.

Infine annualmente sono calcolate la quantità di SO₂ emessa, pari alla somma delle quantità emesse giornalmente, e la concentrazione media annuale, calcolata mediante il rapporto della quantità totale emessa e la quantità di fumi totali.

8.1 Calcolo della quantità di SO₂ proveniente dal fuel gas forni

Il calcolo della SO₂ proveniente dalla combustione del fuel gas di raffineria è realizzato a partire dalla quantità di fuel gas consumato nei forni di Raffineria moltiplicato per il fattore di emissione di tale inquinante relativo a questa sorgente.

Il fattore di emissione viene calcolato a partire dalla reazione di combustione del H₂S, trasformando stechiometricamente la quantità di H₂S presente in un Kg di fuel gas in SO₂ (vedi fig. 4). Il quantitativo di fuel gas consumato è calcolato dalla differenza fra le letture del contatore fiscale FQ 0605 effettuate tutte le mattine dei giorni feriali, e corretto per pressione e temperatura, riportandolo così a Nm³/h. La pressione presa in considerazione è quella del R 0602, indicata da un PI locale, la cui lettura è effettuata contestualmente alla lettura del contatore. La temperatura considerata è quella letta da un TI locale installato sul R 2062, accumulatore del fuel gas al forno H 2051, indicativa della temperatura di tutta la rete fuel gas. Il contenuto di H₂S nel fuel gas è ricavato mediante analisi gas-cromatografica del campione prelevato dal R 0605, accumulatore del fuel gas che alimenta la rete, effettuata con le stesse

STIMA DELLE EMISSIONI ATMOSFERICHE DI SO₂, NO_x E CO₂

scadenze della lettura del contatore. L'analisi presa in considerazione è sempre quella del giorno lavorativo precedente, presupponendo che il fuel gas analizzato ora è quello che consumerò durante il corso della giornata.

Allo scopo di calcolare le emissioni di SO₂ dovute alla combustione di fuel gas provenienti da ciascun camino di Raffineria, si ricava dalla reazione di combustione del H₂S il fattore di emissione da applicare per il calcolo di tale quantità. Tale fattore di emissione, uguale per tutti i forni, sarà pari alla quantità di SO₂ emessa per kg di fuel gas bruciato.

8.2 Calcolo della quantità di SO₂ proveniente dallo scarico a blow down

Il tipo di calcolo effettuato per conteggiare la SO₂ proveniente da questa corrente è identico al precedente. La quantità di gas inviata a torcia è misurata attraverso il contatore FQ 1711 dalla cui differenza, sulle 24 ore, si ricava la portata media oraria.

La qualità del gas presa in considerazione è la media delle analisi effettuate sullo stream. Tali analisi sono effettuate settimanalmente.

Anche in questo caso per conteggiare la quantità totale di SO₂ emessa si calcola il fattore di emissione dalla reazione di combustione del gas. Tale fattore è espresso in kg di SO₂ emessi per kg di gas bruciato. Il fattore di emissione è calcolato come in precedenza descritto.

8.3 Calcolo della quantità di SO₂ proveniente dal fuel oil

Il fuel oil utilizzato in Raffineria è quello che viene bruciato nella combustione mista, olio e gas, effettuata in alcuni forni. Esso viene stoccato nel serbatoio 152, prelevando la quantità necessaria a rifornire detto serbatoio dalle produzioni di Raffineria. Una volta rifornito il serbatoio viene prelevato un campione e analizzato per determinare zolfo e viscosità e densità.

Per calcolare la quantità di SO₂ prodotta dalla combustione del fuel oil vengono prese in considerazione la quantità e la qualità del fuel. La quantità in peso è ricavata moltiplicando il volume di fuel utilizzato, calcolato a partire dalle letture effettuate giornalmente dagli operatori della CTE del livello di serbatoio, per la densità alla temperatura effettiva del serbatoio stesso (lettura sul TI locale). Il contenuto di zolfo nel fuel è determinato analiticamente e rimane costante fino al successivo rifornimento del serbatoio.

A partire dalla percentuale di zolfo determinata analiticamente si calcola la quantità di SO₂ proveniente dalla reazione di combustione di tale corrente. In questo modo si ricava il fattore di emissione della SO₂ espresso in kg di SO₂ per kg di fuel oil bruciato (vedi fig. 5). Detto fattore sarà utilizzato anche per il calcolo della quantità di SO₂ proveniente da ogni forno in cui è bruciato tale combustibile.

Moltiplicando la quantità totale di fuel oil utilizzata in raffineria per il fattore di emissione precedentemente calcolato ricaviamo la quantità di SO₂ proveniente dalla combustione di fuel oil.

8.4 Calcolo della quantità di SO₂ proveniente dall'inceneritore S.R.U.

All'impianto S.R.U. sono convogliati i gas ricchi in H₂S degli altri impianti di Raffineria. L'impianto S.R.U. provvede a convertire, mediante reazione catalizzata, detto H₂S in zolfo liquido. Nell'inceneritore di tale impianto viene bruciato il gas non convertito durante tale reazione.

STIMA DELLE EMISSIONI ATMOSFERICHE DI SO₂, NO_x E CO₂

Il calcolo della quantità di SO₂ prodotta è stato fatto mediante un'assunzione basata sul design dell'impianto: il 3,5% peso della quantità di H₂S entrante finisce nell'inceneritore non essendo stata convertita a zolfo.

Per quanto riguarda la qualità della carica in ingresso all'impianto è stata considerata la media delle analisi più recenti.

Considerando così la quantità di gas acido in carica, misurata dal FI 3101, e moltiplicando questa quantità per la concentrazione di H₂S indicata nelle analisi dette, ed ancora per 0,035, percentuale di tale gas non convertita, si ottiene la quantità di H₂S avviata all'inceneritore. Con una semplice equivalenza H₂S / SO₂ si trasforma questa quantità in SO₂ prodotta.

8.5 Calcolo della quantità di SO₂ proveniente dalla Sour Water Stripper

L'acqua proveniente dagli accumulatori degli impianti HDS, VSB e B.D. acido e contenente H₂S è inviata alla colonna S.W.S., altrimenti indicata anche come T2051, per essere strippata mediante vapor d'acqua.

Il vapore ricco in H₂S derivante da tale operazione è inviato al forno H2051 per essere incenerito. La quantità di H₂S contenuto in detta corrente si trasforma così in SO₂ per combustione.

Il calcolo della SO₂ così generata è eseguito considerando la differenza di H₂S fra ingresso e fondo della colonna. Tale quantità di H₂S sarà presente nel vapore uscente dalla testa della colonna e si trasformerà in SO₂. La quantità di H₂S in ingresso alla colonna è calcolata moltiplicando la quantità d'acqua in carica, misurata dal FC 2046, per la concentrazione di H₂S presente in tale corrente. Questa concentrazione è stata assunta pari a quella indicata nel design dell'impianto, ovvero 5400 ppm peso. La quantità di H₂S in uscita dal fondo colonna è stata assunta conservativamente pari a zero.

Conoscendo così l'H₂S inviato al forno del VSB si calcola la quantità di SO₂ derivante dalla reazione di combustione di tale quantità.

8.6 Calcolo della quantità di SO₂ proveniente dai singoli forni

Tale calcolo è effettuato come somma delle quantità di SO₂ emesse da ciascun combustibile utilizzato nel forno preso in considerazione. Saranno inoltre sommate a tale quantità quelle emesse per particolari ragioni impiantistiche come di seguito descritto.

Per il calcolo della SO₂ emessa da ogni camino e dovuta alla combustione di fuel gas è necessario ricavare la quantità di tale combustibile utilizzata nel particolare forno.

Il quantitativo di fuel gas bruciato è misurato da misuratori di portata installati in ogni singolo forno.

Moltiplicando il fattore di emissione relativo alla SO₂ proveniente dalla combustione di fuel gas precedentemente calcolato per il quantitativo di gas bruciato in ciascun forno si ricaverà la quantità di SO₂ proveniente dal particolare camino.

Allo scopo di calcolare le emissioni di SO₂ dovute alla combustione di fuel oil per ogni singolo camino di Raffineria, si dividerà la quantità totale di olio consumata, calcolata come descritto nel paragrafo 7.3, in base al consumo di ogni singolo forno di tale combustibile. Tale consumo è misurato per la CTE da due misuratori (FRC 0557 e FRC 0554) installati sulle linee di fuel oil a ciascuna caldaia e rilevato giornalmente.

La differenza tra consumo totale e consumo della CTE, ovvero la parte di fuel oil bruciata nei forni degli impianti, sarà divisa proporzionalmente al numero di bruciatori ad olio combustibile

STIMA DELLE EMISSIONI ATMOSFERICHE DI SO₂, NO_x E CO₂

al momento funzionanti moltiplicato per il duty di design del singolo bruciatore. In questo modo si terrà conto, per calcolare il consumo da addebitare a ciascun forno, anche delle caratteristiche dei bruciatori utilizzati. Il numero di bruciatori funzionanti ad olio di ciascun forno, variabile secondo le necessità impiantistiche, è rilevato giornalmente.

Moltiplicando il fattore di emissione relativo alla SO₂ proveniente da questo combustibile, il cui calcolo è stato indicato nel paragrafo 7.3, per le quantità ora descritte si ricava la SO₂ emessa da ogni camino.

La SO₂ proveniente dall'incenerimento dei vapori della SWS, calcolata come descritto nel paragrafo 6.5, è da sommare integralmente alle quantità emesse dal forno H2051, essendo questa operazione effettuata in tale forno.

La SO₂ emessa per incenerimento dei gas di coda dell'impianto SRU va sommata alla quantità calcolata per combustione del fuel gas nel forno H3102, essendo questo forno quello adibito a questa operazione.

Per quanto riguarda la fiaccola, il contributo del B.D. alla emissione di SO₂ è stato già calcolato nel paragrafo 7.2.

9) METODOLOGIA DI CALCOLO DELLE EMISSIONI DI NO_x DELLA RAFFINERIA

La quantità di NO_x emessa dalla Raffineria è calcolata sommando le quantità di questo inquinante emesse dai vari forni. Il calcolo della quantità emessa dai singoli forni è effettuato moltiplicando la quantità di fumi emessi, considerati anidri e con ossigeno in eccesso pari al 3 %vol., per la concentrazione di NO_x nei fumi stessi. Per quanto riguarda il valore della concentrazione di NO_x la media utilizzata per il calcolo è relativa alle ultime quattro campagne d'analisi effettuate, mentre il volume dei fumi è valutato come descritto nel paragrafo 7.5.

La tabella seguente riassume il tipo di combustione possibile per ogni forno:

	Combustibili utilizzati	
	Fuel gas	Fuel oil
H 2102	X	
H 2101	X	
H 2051	X	
H 2201	X	
H 2251	X	X
H 2301 A	X	
H 2303	X	
H 2301 B	X	
H 2451	X	
H 2701	X	X
H 2901	X	
H 2902	X	
H 3102	X	
X 0501A	X	X
X 0501B	X	X
H2351	X	
H2603	X	

STIMA DELLE EMISSIONI ATMOSFERICHE DI SO₂, NO_x E CO₂

	Combustibili utilizzati	
	Fuel gas	Fuel oil
B.D.	X	

La concentrazione di NO_x sarà aggiornata ogni volta che venga effettuata una nuova campagna di monitoraggi.

Viene inoltre calcolata la concentrazione media mensile di NO_x come rapporto fra la somma delle quantità totali emesse giornalmente, calcolate come descritto in precedenza, e la somma delle quantità di fumi totali anch'essi calcolati giornalmente a partire dall'inizio del mese corrente fino al momento di effettuazione del test. Tale concentrazione, riportata sul prospetto giornaliero delle emissioni di Raffineria dove è indicata come "media mensile", è calcolata sulla base dei test esistenti nella banca dati emissioni SO₂. Il dato è da considerare definitivo alla chiusura del mese, quando esso diventa rappresentativo della concentrazione media emessa durante il periodo in esame.

Infine annualmente sono calcolate la quantità di NO_x emessa, pari alla somma delle quantità emesse giornalmente, e la concentrazione media annuale, calcolata mediante il rapporto della quantità totale emessa e la quantità di fumi totali.

10) METODOLOGIA DI CALCOLO DELLE EMISSIONI DI CO₂ PROVENIENTI DA OGNI SINGOLO FORNO

La CO₂ emessa dalla Raffineria proviene dalla combustione di fuel gas e di fuel oil nei forni, inoltre un ulteriore contributo è dato dalla combustione del gas nella fiaccola. La stima della quantità di CO₂ emessa dall'intera raffineria è effettuata moltiplicando la quantità dei vari combustibili, fuel gas, fuel oil e gas in torcia, per il fattore di emissione calcolato per ognuno di essi. Il calcolo della quantità proveniente da ogni forno sarà effettuato moltiplicando il fattore di emissione relativo ad ogni combustibile utilizzato per la quantità alimentata al forno stesso, sommando quindi le emissioni parziali dovute a ciascun combustibile.

I combustibili utilizzati saranno conteggiati come descritto in precedenza.

10.1 Calcolo delle emissioni di CO₂ provenienti da fuel gas

Dalla conoscenza della composizione chimica di tale combustibile, proveniente da analisi cromatografica, si ricava il quantitativo di ogni composto inviato al forno per unità di peso del combustibile. La quantità di CO₂ proveniente dalla combustione dei suddetti idrocarburi sarà calcolata stechiometricamente dalla reazione di combustione di ciascuno di essi. Il fattore di emissione è calcolato sommando le quantità di CO₂ derivante da ogni idrocarburo per unità di peso del combustibile (vedi Fig. 6).

Moltiplicando il quantitativo di fuel gas bruciato, conteggiato come già descritto in precedenza per ogni singolo forno, per il fattore di emissione sopra indicato si ricava il quantitativo di CO₂ emesso da ogni camino.

10.2 Calcolo delle emissioni di CO₂ provenienti da B.D.

Per quanto riguarda il gas bruciato nella fiaccola, ovvero gas a Blow Down, il procedimento di calcolo del fattore di emissione è analogo al precedente. La composizione del gas da utilizzare per questo calcolo sarà data dall'analisi cromatografica effettuata su questa corrente.

STIMA DELLE EMISSIONI ATMOSFERICHE DI SO₂, NO_x E CO₂

Moltiplicando detto fattore di emissione per il quantitativo di gas inviato a torcia, misurato come indicato nel paragrafo 7.5, si otterrà la quantità di CO₂ emessa per questa via.

10.3 Calcolo delle emissioni di CO₂ provenienti da fuel oil

Di questo combustibile sono conosciute sia quantità che qualità come già descritto nella presente procedura (vedi punto 7.3). In particolare sono state in precedenza ricavate le percentuali in peso di C, H e S presenti nel combustibile. La quantità di CO₂ dovuta alla combustione del fuel oil sarà calcolata stechiometricamente dalla reazione di combustione del carbonio. Si otterrà così il fattore di emissione della CO₂ per unità di peso del combustibile considerato (vedi Fig. 7). Moltiplicando questo fattore di emissione per la quantità di olio consumato da ogni forno, valutata come descritto nel paragrafo 7.9, si otterrà la quantità di CO₂ emessa da ogni camino dovuta alla combustione del fuel oil.

11) VALORI DI ATTENZIONE

La RdR ha stabilito su base volontaria dei limiti di attenzione relativi alle emissioni di SO₂ ed NO_x, pari rispettivamente a 1650 mg/Nm₃ e 440 mg/Nm₃ (limite di legge rispettivamente di 1700 mg/Nm₃ e 500 mg/Nm₃). A partire dal quinto giorno lavorativo del mese in corso, il superamento di tali limiti da parte del valore medio mensile, riportato sul prospetto giornaliero e calcolato come descritto in precedenza, comporta l'immediata emissione di una Non Conformità da parte dell'UOA Processo.

Tale non conformità sarà trattata nei modi previsti dalla [PG.005](#).

12) VERIFICA DEI DATI

In occasione delle periodiche campagne di monitoraggio delle emissioni atmosferiche da parte di Ditte esterne specializzate verrà effettuata una comparazione tra i valori misurati direttamente al camino e quelli stimati.

Tale correlazione sarà utilizzata per stabilire dei fattori di correzione al metodo applicato, controllando periodicamente la rispondenza tra i valori di emissione ottenuti attraverso il metodo di stima e quelli ottenuti attraverso le misure dirette ai camini.

13) REGISTRAZIONE E CONSERVAZIONE DEI DATI

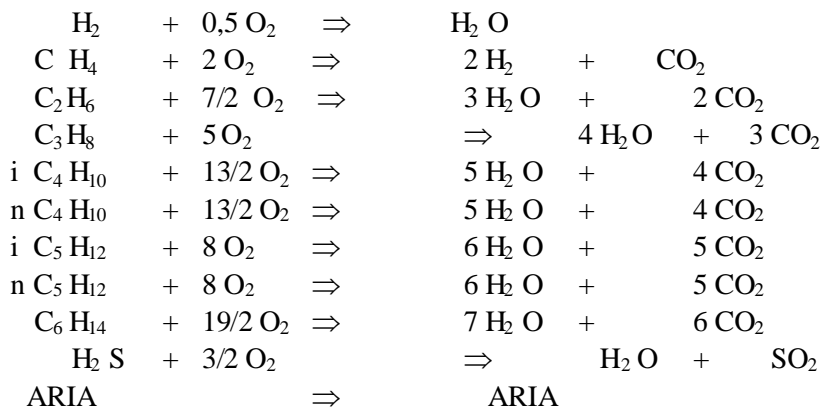
Viene qui di seguito descritta la documentazione attestante la veridicità dei dati dichiarati. Per ciascun documento è indicata la responsabilità relativa e la durata minima di conservazione della documentazione.

Tipo di Dato	Documento di registrazione	Durata della conservazione	Responsabilità
Risultati finali della stima giornaliera delle emissioni	Tabella riassuntiva delle emissioni	2 anni	UP
Dati raccolti in via informatica e su campo per stima giornaliera	Data Base emissioniS:\SO2\BANCA.XLS	2 anni	UP

STIMA DELLE EMISSIONI ATMOSFERICHE DI SO₂, NO_x E CO₂

Fattori di emissione utilizzati per stima secondo eff. bolla	Tabella riassuntiva delle emissioni	2 anni	UP
Fattori di emiss. utilizzati per emissioni dai singoli camini	Data Base emissioni S:\ SO2\BANCA.XLS	2 anni	UP
Composizione dei combustibili	Data Base emissioni S:\ SO2\BANCA.XLS	2 anni	UP
Consumi singolo camino	Data Base emissioni S:\ SO2\BANCA.XLS	2 anni	UP
Dati delle campagne di monitoraggio periodiche	Relazioni tecniche	3 anni	HSEQ

N.B.: Il documento "Tabella riassuntiva delle emissioni" è il documento, in due pagine, contenente le elaborazioni dei dati relativi alla procedura in oggetto. Tale documento è emesso dal programma software S:\ SO₂\MASTER.XLS. Tale programma potrà essere duplicato utilizzando come nome la data del giorno a cui si riferisce il monitoraggio elaborato.

FIGURA N° 1**CALCOLO DELLA QUANTITA' DI FUMI PROVENIENTI DAL FUEL GAS.****REAZIONE DI COMBUSTIONE****PRODOTTI DELLA REAZIONE DI COMBUSTIONE
ANIDRI PER MOLE DI COMPONENTE**

STIMA DELLE EMISSIONI ATMOSFERICHE DI SO₂, NO_x E CO₂

Moli / Moli

H ₂	O
C H ₄	1 CO ₂
C ₂ H ₆	2 CO ₂
C ₃ H ₈	3 CO ₂
i C ₄ H ₁₀	4 CO ₂
n C ₄ H ₁₀	4 CO ₂
i C ₅ H ₁₂	5 CO ₂
n C ₅ H ₁₂	5 CO ₂
C ₆ H ₁₄	6 CO ₂
H ₂ S	1 SO ₂
ARIA	O

FIGURA N° 2**COMPOSIZIONE ARIA COMBURENTE**100 MOLLI ARIA = 21,8 MOLLI O₂ + 78,2 MOLLI N₂**QUANTITA' DI N₂ DERIVANTE DA COMBUSTIONE.**

MOLE DI COMP.	MOLI O₂ STEC.	MOLI N₂ NEI FUMI
H ₂	0,5	0,5/21,8 - 78,2 = 1,79
CH ₄	2	2/21,8 - 78,2 = 7,17
C ₂ H ₆	7/2	(7/2)/21,8 - 78,2 = 12,56
C ₃ H ₈	5	= 17,94
iC ₄ H ₁₀	13/2	= 23,32
nC ₄ H ₁₀	13/2	= 23,32
iC ₅ H ₁₂	8	= 28,70
nC ₅ H ₁₂ 8		= 28,70
C ₆ H ₁₄	19/2	= 34,08
H ₂ S	3/2	= 5,38
ARIA	0	= 0

PORTATA ARIA PER ECCESSO O₂ = 3% VOL.

ARIA K MOLLI/h = (FUMI STECH. - 0,03 / 0,8639) / 0,218

FIGURA N° 3

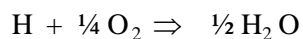
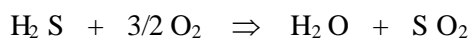
STIMA DELLE EMISSIONI ATMOSFERICHE DI SO₂, NO_x E CO₂

CALCOLO DELLA QUANTITA' DI FUMI PROVENIENTI DAL FUEL OIL**DETERMINAZIONE QUANTITA' RELATIVE C, S e H.**

100 gr. F.O. - % wt S = gr. di C e H / 100 gr. di F.O.

gr. H / 100 gr. di F.O. = (gr. di C e H / 100 gr. di F.O. / (Rapp. C / H + 1))

gr. C / 100 gr. di F.O. = 100 - % wt S - gr. H / 100 gr. di F.O.

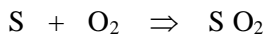
REAZIONE DI COMBUSTIONE F.O.**FIGURA N° 4****CALCOLO FATTORE DI EMISSIONE S O₂ DA FUEL GAS****REAZIONE COMBUSTIONE H₂ S.****FATTORE DI EMISSIONE**

MOLI H₂S / MOLE F.G. = MOLE F.G. • % VOL. H₂S NEL F.G. / 100

FATT. EMISS. = gr. SO₂ / gr. F.G. = MOLI SO₂ / MOLE F.G. • P.M. SO₂ / P.M. F.G.

FIGURA N° 5**CALCOLO FATTORE DI EMISSIONE S O₂ DA FUEL OIL.****REAZIONE DI COMBUSTIONE DELLO S.**

STIMA DELLE EMISSIONI ATMOSFERICHE DI SO₂, NO_x E CO₂



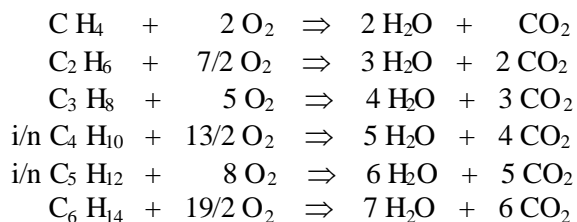
FATTORE DI EMISSIONE.

$$\text{FATT. DI EMISS.} = \% \text{ wt S} / 100 \cdot \frac{\text{P.M. SO}_2}{\text{P.M. S}}$$

FIGURA N° 6

CALCOLO FATTORE DI EMISSIONE CO₂ DA FUEL GAS.

REAZIONI DI COMBUSTIONE



MOLI DI CO₂ PER MOLE DI IDROCARBURO.

MOLI / MOLE IDROC.

C H ₄	1	CO ₂
C ₂ H ₆	2	CO ₂
C ₃ H ₈	3	CO ₂
I/n C ₄ H ₁₀	4	CO ₂
I/n C ₅ H ₁₂	5	CO ₂
C ₆ H ₁₄	6	CO ₂

FATTORE DI EMISSIONE CO₂

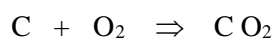
$$F_{CO_2} = \frac{\sum (\% \text{ VOL. IDROCARBURO NEL F.G.} \cdot \text{MOLI CO}_2 / \text{MOLE IDROC.})}{100} \cdot \frac{\text{P.M. CO}_2}{\text{P.M. F.G.}}$$

FIGURA N° 7

STIMA DELLE EMISSIONI ATMOSFERICHE DI SO₂, NO_x E CO₂

CALCOLO FATTORE DI EMISSIONE C O₂ DA FUEL OIL

REAZIONE DI COMBUSTIONE.



FATTORE DI EMISSIONE C O₂.

$$F_{CO_2} = \frac{\% \text{ PESO C NEL FUEL OIL}}{100} \cdot \frac{P.M. CO_2}{P.M. C}$$