

Dott. Ing. SELENA SIRONI

Via Risorgimento, 6, 20060 Masate (Milano)

C.F. SRNSLN74P62F205M

P.IVA 07434280967

PROFESSORE ASSOCIATO

*presso Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta"
Politecnico di Milano*

RAFFINERIA DI AUGUSTA

Contrada Marcellino, 96011 Augusta SR

**MISURA DI CAMPO DI COMPOSTI
ORGANICI VOLATILI PER LA
VALUTAZIONE DELL'EFFICIENZA DI
ABBATTIMENTO DI COPERTURE FISSE SU
VASCHE REFLUI**

Milano 5 12 2018

Dott. Ing. Selena Sironi



INDICE

1. Introduzione	3
2. Analisi dei campioni	4
2.1. Prelievi.....	4
2.2. Misura.....	6
3. Valutazione dei risultati.....	9
3.1. Determinazione della concentrazione di COV	9
4. Calcolo delle portate emissive e valutazione dei risultati.....	10
4.1. Premessa.....	10
4.2. Considerazioni Geneali	10
4.3. Emissioni areali e valutazione dei risultati	11
4.3.1. Vasche dell'impianto di trattamento acque	13

1. INTRODUZIONE

Al fine di caratterizzare le emissioni di composti organici volatili (COV), provenienti dall'area di trattamento delle acque reflue della raffineria di petrolio grezzo di Augusta, sita in Contrada Marcellino, sono state svolte delle campagne di campionamento e misura, tramite l'utilizzo di un rivelatore a ionizzazione di fiamma, (Flame Ionization Detector, FID) portatile.

La tecnica utilizzata permette di valutare quantitativamente la concentrazione e il flusso di COV emessi dalle vasche di trattamento delle acque reflue e di calcolare quindi l'efficienza di abbattimento del sistema adottato (copertura mobile galleggiante). Questo tipo di analisi è stata preferita all'uso della tecnica OGI che avrebbe permesso una valutazione solo qualitativa dell'emissione da tali sorgenti.

Tali campagne si sono svolte nella giornata del 28 febbraio 2018 (ante operam) e nelle giornate del 22, 23 e 25 ottobre 2018 (post operam).

In particolare, le analisi hanno riguardato tutti i punti ritenuti interessanti dal punto di vista delle emissioni di composti organici, dopo un'accurata ispezione dell'impianto di trattamento effluenti nella sua totalità.

L'indagine è stata effettuata mediante campionamenti eseguiti con wind tunnel ventilata sul pelo libero del refluo a vasche aperte, con pompa a depressione sulle aree residuali ancora parzialmente aperte nella campagna eseguita a vasche chiuse, mentre le misure di concentrazione sono state effettuate con un misuratore FID Gas-Tec Crowcon.

I dettagli delle coperture realizzate, inclusa l'indicazione di aree residuali rimaste necessariamente aperte, possono essere rilevati dai disegni as-built allegati.

2. ANALISI DEI CAMPIONI

2.1. PRELIEVI

L'elenco dei campioni prelevati è riportato di seguito sia per la configurazione iniziale, antecedente l'implementazione del progetto (Ante Operam), che per quella finale (Post Operam).

Per ogni prelievo si è riportata una lettera e un numero: la lettera identifica la giornata in cui è avvenuto il campionamento, mentre il numero identifica l'ordine cronologico all'interno della giornata di prelievo.

CAMPIONAMENTI ANTE-OPERAM

Durante la giornata di mercoledì 28 febbraio 2018, sono stati prelevati i campioni relativi alle stesse zone di impianto:

- Il campione A1 è stato prelevato tramite il sistema a cappa wind tunnel, sulla superficie liquida della canaletta di adduzione acqua al sistema API.
- Il campione A2 è stato prelevato tramite il sistema a cappa wind tunnel, sulla superficie liquida delle vasche di separazione API.
- Il campione A3 è stato prelevato tramite il sistema a cappa wind tunnel, sul liquido prelevato della vasca di accumulo acque finale TK979.

Per questa giornata si è rilevata una temperatura media rappresentativa, nella zona del campionamento, di 10°C.

I campionamenti su sorgenti areali (e.g. vasche di trattamento acque), sono stati condotti utilizzando una cappa dinamica (wind tunnel o galleria del vento) nella quale è stata insufflata una quantità nota di aria neutra proveniente da una bombola. La portata di aria insufflata nella cappa (pari a 2500 l/h) ha la funzione di simulare le condizioni di trasporto di materia convettivo che avvengono per effetto della ventilazione naturale sulla superficie solida o liquida da campionare. Il campione è prelevato nel condotto di uscita della wind tunnel, per mezzo di una pompa a depressione che ha la funzione di far fluire l'aria da campionare dalla cappa all'interno del bag di prelievo in Nalophan™ della capacità di circa 8 litri.

CAMPIONAMENTI POST-OPERAM

Durante la giornata di lunedì 22 ottobre 2018, è stato prelevato il campione B1.

- Il campione B1 è stato prelevato in aria ambiente sul pelo libero della canaletta di adduzione acqua al sistema API. Al momento del prelievo la canaletta di adduzione del refluo era quasi completamente chiusa con copertura a tetto fisso. L'emissione di COV da quest'area proviene dalla sola zona di imbocco dell'acqua nella canaletta e avviene più per diffusione che per convezione data la ridotta superficie esposta e la profondità del liquido rispetto al livello in cui si trova la copertura. Per questo motivo il campionamento è stato eseguito in aria ponendosi appena sopra al pelo libero del refluo presente in canaletta e non utilizzando una galleria del vento (wind tunnel).

Per questa giornata di campionamento si è riscontrata una temperatura media rappresentativa, nella zona del campionamento, di 23°C.

Durante la giornata di martedì 23 ottobre 2018, è stato prelevato il campione C1.

- Il campione C1 è stato prelevato in aria ponendosi appena sopra il pelo libero della canaletta di adduzione acqua al sistema API nella zona residuale a superficie esposta dell'area di imbocco dell'acqua nella canaletta.

Per questa giornata invece si è riscontrata una temperatura media rappresentativa, nella zona del campionamento, di 20°C.

I campioni sono stati effettuati per mezzo di una pompa a depressione: essa, tramite un meccanismo a polmone, permette di far fluire l'aria da campionare all'interno del bag di prelievo in Nalophan™ della capacità di circa 6 litri.

Durante la giornata di giovedì 25 ottobre 2018, è stato prelevato un campione di aria sul refluo presente nella zona della vasca API lasciata scoperta e libera per il posizionamento del discoil installato successivamente. Al momento del campionamento la vasca era in riempimento. Il campione D1 è stato prelevato in aria appena sopra il pelo libero del refluo presente nella vasca API nella zona lasciata temporaneamente aperta per il posizionamento del discoil.

Va rilevato che il discoil posizionato successivamente alla misurazione è coperto con copertura fissa e che quindi le considerazioni seguenti, eseguite come se la porzione di

vasca occupata dai discoil coperti fosse esposta all'atmosfera, sono da considerarsi conservative.

I campioni sono stati effettuati per mezzo di una pompa a depressione: essa, tramite un meccanismo a polmone, permette di far fluire l'aria da campionare all'interno del bag di prelievo in Nalophan™ della capacità di circa 6 litri.

2.2. MISURA

I campioni prelevati sono stati sottoposti a prova tramite un sistema di misura portatile FID Gas-Tec Crowcon.

Il rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) è una delle più diffuse, veloci e accurate strumentazioni in grado di rilevare le concentrazioni di idrocarburi.



Figura 1. Rilevatore FID Gas-Tec della Crowcon

Questo strumento utilizza una fiamma a idrogeno: all'interno della camera di misura, i composti idrocarburici presenti in un campione di aria vengono pirolizzati, generando una serie di cationi ed elettroni che interagiscono con degli elettrodi posti nella camera. Da questa interazione deriva poi una variazione di corrente elettrica misurabile. In base a questo meccanismo lo strumento è in grado di rilevare e mostrare la misura della concentrazione, sotto forma di metano equivalente, presente nel campione presentatogli.

In Tabella 1 sono riportate alcune specifiche tecniche dello strumento, verificabili dal suo manuale d'uso.

Strumento	Rivelatore di idrocarburi gassosi
Sensore	Rivelazione a ionizzazione di fiamma (FID)
Campo di misura	0-10.000 ppm
Accuratezza	+/- 10%
Flusso	850 ml/min
Umidità relativa	5 – 95 %
Condizioni operative	5 – 55 °C

Tabella 1. Specifiche tecniche dello strumento Gas-Tec

La calibrazione dello strumento viene effettuata semestralmente da parte del produttore. In Figura 2 è riportato il certificato di taratura applicato allo strumento Gas-Tec per la campagna di febbraio 2018 (ante operam).



Figura 2. Certificato di taratura applicato allo strumento

In Figura 3 è riportato il certificato di taratura applicato allo strumento Gas-Tec per la campagna di ottobre 2018 (post operam).



Figura 3. Certificato di taratura applicato allo strumento

Non è stato possibile effettuare la misurazione dei COV direttamente sulle sorgenti: la presenza della bombola di idrogeno in pressione non rispetta infatti gli standard di sicurezza ATEX, ossia quelli da seguire all'interno delle aree di processo di raffineria.

Sono quindi stati prelevati i campioni di aria tramite bag di Nalophan™ ed è stata condotta l'analisi sui campioni nelle ore immediatamente successive al prelievo.

La misura della concentrazione di COV è stata effettuata su tutti i bags precedentemente prelevati.

Per la misura si è direttamente collegato il bag campionato alla sonda di aspirazione dello strumento FID, e se ne è quindi misurata la concentrazione.

3. VALUTAZIONE DEI RISULTATI

3.1. DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI COV

I risultati delle analisi effettuate, condotte secondo quanto descritto nel Paragrafo 2.2, sono riportati in Tabella 2.

N° Campione	Descrizione	Data di prelievo	Ora di prelievo	Modalità (vedasi legenda)	Concentrazione COV misurata (ppm CH _{4eq})
A1	Canale ingresso acque	28/02/18	10:05	WT	4400
A2	Vasca API	28/02/18	10:30	WT	390
A3	Vasca finale TK979	28/02/18	11:45	FP	200

Tabella 2. Tabella riassuntiva dei risultati di concentrazione di COV_Campagna di febbraio 2018

N° Campione	Descrizione	Data di prelievo	Ora di prelievo	Modalità (vedasi legenda)	Concentrazione COV misurata (ppm CH _{4eq})
B1	Precamera - canaletta ingresso acque	22/10/18	15:30	AA	400
C1	Precamera - canaletta ingresso acque	23/10/18	15:15	AA	350
D1	Vasca API	25/10/18	10:10	AA	1000

Tabella 3. Tabella riassuntiva dei risultati di concentrazione di COV_Campagna di ottobre 2018

Nelle tabelle 2 e 3 vengono riportati il codice progressivo dei campioni analizzati, la denominazione dei campioni, la data e l'ora del prelievo, la tipologia della sorgente campionata (WT= sorgente areale campionata con cappa wind tunnel; AA= aria ambiente) e la concentrazione di COV di ogni singolo campione.

4. CALCOLO DELLE PORTATE EMISSIVE E VALUTAZIONE DEI RISULTATI

4.1. PREMESSA

Correlare la concentrazione ottenuta da un prelievo in aria ambiente con un flusso di VOC emesso da una sorgente è una problematica tecnica che non ha ancora ottenuto una risposta definitiva. La concentrazione di idrocarburi misurata in aria ambiente ha, infatti, una grandissima variabilità in funzione di velocità del vento, della turbolenza, della temperatura e dell'orografia dell'area circostante. Essa viene normalmente utilizzata per valutazioni preliminari su eventuali situazioni di particolare criticità localizzate. Per questo motivo si è preferito operare dei campionamenti direttamente sulle sorgenti ritenendo di minor impatto le eventuali perdite relative ai trafiletti o a sfiati localizzati di cui è impossibile stimare il flusso emissivo.

4.2. CONSIDERAZIONI GENEALI

La copertura ha permesso la riduzione sostanziale e quasi completa dell'area esposta della canaletta di ingresso, delle vasche API e della vasca finale TK979.

Tali aree, e i reflui in esse contenuti, non sono quindi più esposte all'azione convettiva del vento il che determina una riduzione significativa delle emissioni di VOC (il flusso è infatti proporzionale alla velocità di strappaggio del vettore vento sul pelo libero della vasca, essendo questo nullo l'azione convettiva è pari a zero).

Per la geometria della canaletta ed in particolare per il livello e la profondità del refluio rispetto al livello della copertura, il trasporto di materia, ed in particolare di VOC dal refluio in atmosfera sull'area della canaletta di immissione del refluio ancora scoperta, seguirà più fenomeni diffusivi che convettivi e sarà quindi, già di per sé, meno importante in termini quantitativi.

La stessa considerazione è estensibile alle vasche API che, completamente coperte a parte in aree decisamente circoscritte, non subiranno più la ventilazione convettiva della superficie ma potranno solo diffondere.

La quantificazione dei VOC diffusi nelle zone aperte delle vasche è teoricamente infattibile (ovvero non è calcolabile tramite equazioni definite), data la mancanza di un'identificazione e una quantificazione chimica specifica degli analiti in vasca.

, il reflu ha di per sè caratteristiche chimiche diverse giorno per giorno e i fenomeni di trasporto di VOC dal liquido all'atmosfera dipendono, oltre che dalle caratteristiche del reflu, anche dalle condizioni climatiche esterne (ad esempio temperatura e umidità). Per tali motivi il confronto tra dati e la valutazione dell'efficienza di abbattimento deve seguire anche un approccio teorico che verrà descritto nel seguito.

Assumendo cautelativamente un valore di flusso specifico (SER), nelle zone lasciate aperte della canalina di ingresso e delle vasche API, costante (e quindi massimizzando il contributo diffusivo dell'emissione utilizzando le formule matematiche alla base del fenomeno convettivo, come se sulle zone lasciate aperte si operasse comunque l'azione del vento) l'efficienza del sistema risulterebbe strettamente correlata al rapporto tra la superficie chiusa e l'area totale della sorgente osmogena.

A titolo esemplificativo, chiudendo il 90% della superficie emissiva si avrebbe, al minimo, ovvero massimizzando l'emissione proveniente dalle zone aperte, un'efficienza del 90%.

Nel caso in esame:

- la vasca finale TK979 da 145 metri quadrati è stata completamente chiusa e quindi si può affermare che **ha raggiunto un'efficienza di contenimento di VOC pari al 100%**. In questa valutazione non sono state considerate le eventuali perdite diffuse dai trafiletti delle coperture che sono però ritenute trascurabili.
- La canaletta di ingresso del reflu di 150 metri quadrati è stata chiusa quasi completamente. L'area complessiva non coperta è oggi pari a 10,72 metri quadrati. **L'efficienza di contenimento dei VOC è quindi superiore al 90%**.
- Le vasche API di 450 metri quadrati sono state chiuse quasi completamente. L'area complessiva non coperta è oggi pari a 36 metri quadrati* . **L'efficienza di contenimento dei VOC è quindi superiore al 90%**.

*ridotti a circa 18 metri quadrati a valle installazione dei DISCOIL

4.3. EMISSIONI AREALI E VALUTAZIONE DEI RISULTATI

Per quanto riguarda le sorgenti areali passive, quali le vasche dell'area di trattamento effluenti liquidi della raffineria ai fini di una valutazione delle emissioni di organici non è sufficiente

considerare unicamente il valore di concentrazione di COV. In questo caso è necessario fare riferimento, oltre che alla portata di composti emessi, anche al flusso specifico.

Il flusso specifico emesso, SER – Specific Emission Rate, è una grandezza che, nel caso di una sorgente areale senza flusso indotto, indica la quantità di idrocarburi emessi per unità di tempo e di superficie. Tale parametro, espresso in milligrammi per metro quadrato e per secondo [mg/s/m²], è calcolato moltiplicando il valore di concentrazione di composti C_{COV} per la portata di aria neutra introdotta nella cappa dinamica, Q_{aria,WT}, e successivamente dividendo per l'area di base della cappa stessa, A_{WT}:

$$SER = \frac{C_{COV} \cdot Q_{aria,WT}}{A_{WT}}$$

La concentrazione all'uscita della cappa, ossia la quantità di composti organici che passano dalla fase liquida alla fase gas per effetto della corrente di aria inviata nella cappa (convezione forzata) è funzione della velocità della corrente stessa sul pelo libero della superficie liquida.

Più precisamente, considerando che il trasferimento di materia dalla fase liquida alla fase gas avviene secondo le leggi della teoria dello strato limite di Prandtl, è possibile calcolare che la concentrazione è proporzionale all'inverso della radice della velocità:

$$C_{COV} \propto \frac{1}{\sqrt{v}} = v^{-1/2}$$

Per questo motivo, anche il flusso specifico è funzione della velocità dell'aria inviata sotto cappa, e in particolare esso è proporzionale alla radice della velocità stessa:

$$SER \propto v^{-1/2}$$

Nel caso specifico, il flusso specifico di COV è stato valutato considerando la quantità di aria inviata sotto cappa al momento del campionamento, pari a 2500 l/h, che corrispondono ad una velocità dell'aria a contatto con la superficie liquida, all'interno del corpo centrale della cappa, pari a ca. 3.5 cm/s.

Anche nel caso delle sorgenti areali senza flusso indotto, la grandezza che consente di valutare le emissioni di idrocarburi è la portata di COV, ER, Emission Rate, espressa in kg al secondo [mg/s], e calcolata in questo caso come prodotto fra il flusso specifico e la superficie della sorgente.

$$ER = SER \cdot A_{sorgente}$$

Nel caso in cui si valuti l'emissione di una vasca, come superficie emissiva si considera la superficie della stessa.

4.3.1. Vasche dell'impianto di trattamento acque

Vengono qui riportati in tabella i risultati delle concentrazioni riscontrate e dei flussi emissivi valutati per tutte le sorgenti campionate tramite l'utilizzo di wind tunnel, considerando la legge dei gas perfetti, una temperatura ambiente di 20°C e un peso molecolare pari a quello del metano.

Partendo dai risultati in termini di metano equivalente misurati in campo a vasca aperta (Tabella 4) e aggregati per sorgente emissiva, è possibile calcolare il flusso specifico di VOC (Tabella 6).

COV [ppm CH4] ante operam	28/2/18
	<i>ppm CH4 eq</i>
Canale ingresso acque	4400
Vasca API	390
Vasca finale TK979	200

Tabella 4. Tabella riassuntiva dei risultati di concentrazione di COV_ Campagna di febbraio

COV [mg/mc CH4] ante operam	28/2/18
	<i>mg/mc</i>
Canale ingresso acque	2930,4
Vasca API	259,74
Vasca finale TK979	133,2

Tabella 5. Tabella riassuntiva dei risultati di concentrazione di COV_ Campagna di febbraio

Specific emission rate [mg/mq s] ante operam	28/2/18
	<i>SER [mg/m2s]</i>
Canale ingresso acque	16,28
Vasca API	1,44
Vasca finale TK979	0,74

Tabella 6. Flussi specifici di COV_ Campagna di febbraio

Considerando le aree emissive aperte pari a 150 metri quadrati per il canale di ingresso acque, 420 metri quadrati per le vasche API e 145 metri quadrati per la vasca finale TK979 è possibile calcolare e riportare in tabella 7 i flussi totali di COV.

<i>Emission rate [mg/s] ante operam</i>	28/2/18
	<i>ER (mg/s)</i>
Canale ingresso acque	2442,00
Vasca API	606,06
Vasca finale TK979	107,30

Tabella 7. Flussi totali di COV_ Campagna di febbraio

<i>Emission rate [tonn/y] ante operam</i>	28/2/18
	<i>ER (tonn/y)</i>
Canale ingresso acque	77,01
Vasca API	19,11
Vasca finale TK979	3,38

Tabella 8. Flussi totali annuali di COV_ Campagna di febbraio

Sommando i risultati, in termini di flusso emesso, ottenuti dalle campagne di misurazione effettuate a febbraio è possibile ottenere un flusso emissivo proveniente dalle vasche aperte di trattamento dell'effluente di raffineria pari a circa 100 tonn/anno.

Ora ripetendo lo stesso ragionamento sopra esposto per la nuova configurazione impiantistica “chiusa”, ovvero impiegando i dati rilevati ad ottobre 2018 sulle aree rimaste aperte a seguito della chiusura delle vasche di trattamento del refluo, è ancora possibile calcolare il flusso specifico di VOC (Tabella 11) e il flusso emissivo totale annuale.

<i>COV [ppm CH4] vasche chiuse</i>	22/10/18	23/10/18	25/10/18
	<i>ppm CH4 eq</i>	<i>ppm CH4 eq</i>	<i>ppm CH4 eq</i>
Canale ingresso acque	400	350	-
Vasca API	-	-	1000
Vasca finale TK979	-	-	-

Tabella 9. Tabella riassuntiva dei risultati di concentrazione di COV_ Campagne di ottobre

<i>COV [mg/mc CH4] vasche chiuse</i>	22/10/18	23/10/18	25/10/18
	<i>mg/mc</i>	<i>mg/mc</i>	<i>mg/mc</i>

Canale ingresso acque	266,4	233,1	-
Vasca API	-	-	666
Vasca finale TK979	-	-	-

Tabella 10. Tabella riassuntiva dei risultati di concentrazione di COV_ Campagne di ottobre

<i>Specific emission rate [mg/mq s] vasche chiuse</i>	22/10/18	23/10/18	25/10/18
	<i>SER [mg/m2s]</i>	<i>SER [mg/m2s]</i>	<i>SER [mg/m2s]</i>
Canale ingresso acque	1,48	1,30	
Vasca API			3,70
Vasca finale TK979	0,23	0,74	0,17

Tabella 11. Flussi specifici di COV_ Campagne di ottobre

Considerando le aree emissive aperte pari a 10,7 metri quadrati per il canale di ingresso acque, 36 metri quadrati per le vasche API e 0 metri quadrati per la vasca finale TK979 è possibile calcolare e riportare in tabella 12 i flussi emissivi totali di COV nella nuova configurazione.

<i>Emission rate [mg/s] vasche chiuse</i>	22/10/18	23/10/18	25/10/18
	<i>ER (mg/s)</i>	<i>ER (mg/s)</i>	<i>ER (mg/s)</i>
Canale ingresso acque	15,836	13,8565	
Vasca API			133,2
Vasca finale TK979			

Tabella 12. Flussi totali di COV_ Campagne di ottobre

<i>Emission rate [tonn/y] vasche chiuse</i>	22/10/18	23/10/18	25/10/18
	<i>ER (tonn/y)</i>	<i>ER (tonn/y)</i>	<i>ER (tonn/y)</i>
Canale ingresso acque	0,5	0,44	-
Vasca API	-	-	4,20
Vasca finale TK979	0	0	0

Tabella 13. Flussi totali annuali di COV_ Campagne di ottobre

Mediando e sommando i risultati ottenuti dalle campagne di misurazione effettuate a ottobre è possibile ottenere un flusso emissivo proveniente dalle zone ancora aperte delle vasche chiuse di trattamento dell'effluente di raffineria pari a 4,6 tonn/anno (media geometrica).

L'efficienza, calcolata sui valori misurati prima e dopo la copertura delle vasche di trattamento del refluo, si attesta pertanto su valori attorno al 95%.