

Stabilimento di Porto Marghera

Via della Chimica, 5 30176 Porto Marghera (VE) - Italia Tel. centralino + 39 0412912011 stabilimento.marghera@versalis.eni.com

Direzione e Uffici Amministrativi

Piazza Boldrini, 1 - 20097 San Donato Milanese (MI)

Tel. centralino: +39 02 5201

www.versalis.eni.com - info@versalis.eni.com

Spett.le Ministero della Transizione Ecologica

Direzione Generale per la Crescita Sostenibile e la

qualità dello Sviluppo

Divisione IV - Qualità dello sviluppo Via Cristoforo Colombo, 44 - 00147 Roma

cress@pec.minambiente.it

e, p.c.: Spett.le ISPRA

Via Vitaliano Brancati, 48 - 00144 ROMA

protocollo.ispra@ispra.legalmail.it

Spett.le Agenzia Regionale Per l'Ambiente del Veneto

Via Lissa, 5 - 30175 Mestre Venezia

dapve@pec.arpav.it

P.to Marghera, 04/11/2021 Prot. DIRE 161/21 DV/LL

Oggetto: Stabilimento Versalis di Porto Marghera (VE). Autorizzazione Integrata Ambientale DEC-MIN-2021-0000132 del 07/04/2021 - G.U. n.108 del 07/05/2021.

Ottemperanza prescrizione paragrafo 11.6 P.to 28 del Parere Istruttorio Conclusivo.

Con Decreto del Ministero della Transizione Ecologica n. DEC-MIN-0000132 del 07/04/2021, pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale Serie Generale n. 108 del 07/05/2021, è stato autorizzato il Riesame Complessivo del Decreto di AIA DVA-DEC-2011-0000563 del 24-10-2011 e s.m. per l'esercizio dello stabilimento Versalis di Porto Marghera.

II DEC-MIN-0000132 del 07/04/2021 al paragrafo 11.6 del PIC P.to 28 prescrive:

- 28) Il Gestore, entro sei mesi dal rilascio dell'AlA, è tenuto a condurre una campagna di monitoraggio conoscitiva degli odori per la stima, il controllo e l'analisi dell'impatto olfattivo indotto dai processi produttivi. Qualora il monitoraggio rilevasse criticità episodiche e/o a carattere continuo, il Gestore è tenuto a mettere in atto tutte le misure necessarie volte a ridurre l'impatto olfattivo determinato dalle eventuali sorgenti di impatto. Il Gestore è tenuto a:
 - a. espletare le attività di monitoraggio secondo i metodi dell'olfattometria dinamica di cui alla norma UNI EN 13725:2004 o tecnica equivalente;

Versalis spa

Sede Legale: San Donato Milanese (MI) - Piazza Boldrini, 1 - Italia Capitale sociale interamente versato: Euro 1.364.790.000,00 Codice Fiscale e Registro Imprese di Milano-Monza-Brianza-Lodi 03823300821 Part. IVA IT 01768800748 R.E.A. Milano n. 1351279

Società soggetta all'attività di direzione e coordinamento di Eni S.p.A. Società con socio unico

Versalis Stabilimento di Porto Marghera



b. a seguito dell'attuazione del programma di monitoraggio e valutazione degli odori, implementare una contestuale analisi tecnica dei possibili interventi di mitigazione degli eventuali impatti olfattivi identificando eventuali ulteriori interventi oltre a quelli già effettuati; gli esiti dell'audit e delle contromisure implementate per il contenimento degli odori devono essere trasmessi annualmente all'Ente di controllo.

In allegato alla presente si trasmette nota tecnica predisposta dal Politecnico di Milano.

Dai dati ottenuti nella campagna di misura olfattometrica non si rilevano criticità derivanti dalle emissioni odorigene degli impianti.

A disposizione per qualsiasi chiarimento o integrazione.

Distinti saluti

versal's M



DIPARTIMENTO DI CHIMICA, MATERIALI E INGEGNERIA CHIMICA "GIULIO NATTA"



Piazza Leonardo Da Vinci, 32 20133 Milano tel. 02-2399.3292

Versalis S.p.A

STABILIMENTO DI PORTO MARGHERA

Via della Chimica, 5, 30176 Porto Marghera (VE)

RELAZIONE OLFATTOMETRICA

Milano, novembre 2021

Dott. Ing. Selena Sironi

Dott. Ing. Marzio Invernizzi

Ing. Giacomo Scolieri





INDICE

1.	Int	rod	uzione	.3
2.	An	alis	i dei campioni	. 4
	2.1.	Pre	lievi	. 4
	2.2.	Mis	sura	. 8
	2.2	.1.	Misura della concentrazione di odore	.9
	2.2	.2.	Misura del LoD e del LoQ	10
	2.2	3.	Misura del Field Blank	11
	2.2	.4.	Misura del parametro HCOEC	12
3.	Ris	sulta	ati	17
	3.1.	Dei	terminazione della concentrazione di odore	17
	3.2.	Dei	terminazione del LoD e LoQ	18
	3.3.	Dei	terminazione del Field Blank	18
	3.4.	Cal	colo HCOEC con metodo Crude Monte Carlo	19
4.	Ca	lcol	o delle portate di odore	20
	4.1.	Ет	issioni Puntuali	20
	4.1	.1.	Camini	20
	4.1	.2.	Unita di recupero vapori (VRU)	22
	4.2.	Ет	issioni areali	22
	4.3.	Ser	batoi a tetto galleggiante	24
5.	Co	nsic	lerazioni generali	26





1. INTRODUZIONE

Al fine di valutare il quadro delle emissioni odorigene provenienti dallo stabilimento petrolchimico Versalis di Porto Marghera, sito in via della Chimica 5, è stata svolta in loco una campagna di campionamento e successiva misura olfattometrica. Tale campagna si è svolta nelle giornate del 20, 21 e 25 ottobre 2021.

L'obiettivo principale è stato quello di determinare la concentrazione di odore dei campioni prelevati in corrispondenza delle principali sorgenti di odore dell'impianto, allo scopo di ottenere dei dati utili alla valutazione dell'impatto olfattivo dello stesso. Le analisi olfattometriche hanno riguardato tutti i punti ritenuti interessanti dal punto di vista delle emissioni odorigene, dopo un accurato studio documentale e a valle di un'accurata ispezione dell'impianto nella sua totalità avvenuta in data 27 settembre 2021.

A valle del sopralluogo è stata condotta una campagna sperimentale di laboratorio volta a valutare il potenziale odorigeno dei tagli Virgin Nafta (VN), Olio di Cracking (Fopy), Benzina di Cracking CR (BKR CR) e Benzina di Cracking AR (BKR AR) tramite la determinazione dell'Odour Emission Capacity di tagli idrocarburici (HCOEC), parametro più dettagliatamente descritto nel seguito.

L'indagine inerente alle emissioni è stata effettuata mediante misurazioni con tecnica olfattometrica, in conformità con la Norma europea EN 13725:2003, la Norma italiana UNI EN 13725:2004.





2. ANALISI DEI CAMPIONI

2.1. PRELIEVI

I campioni gassosi da avviare ad analisi olfattometrica sono stati prelevati in 3 differenti giornate, e sono di seguito riportati in dettaglio.

- Il campione 1 è stato prelevato, in data 20 ottobre 2021, presso la linea di prelievo della centralina SME (a monte del convertitore di NO₂) del camino 1 (B117), ubicato nella sezione di produzione di etilene e propilene (CR 1-3), convogliante i fumi dei forni di cracking B101, B102, B103, B104, B105, B106, B115/A e del surriscaldatore B115/B.
- Il campione 2 è stato prelevato, in data 20 ottobre 2021, presso la linea di prelievo della centralina SME (a monte del convertitore di NO₂) del camino 2 (B117), ubicato nella sezione di produzione di etilene e propilene (CR 1-3), convogliante i fumi dei forni di cracking B107, B108, B109, B110, B111, B112, B113, B114.
- Il campione 3 è stato prelevato, in data 20 ottobre 2021, presso la linea di prelievo dell'analizzatore (a monte del convertitore di NO₂) del camino 3 (B119A), ubicato nella sezione di produzione di etilene e propilene (CR 1-3), convogliante i fumi della caldaia B116/A alimentata a gas autoprodotto.
- Il campione 4 è stato prelevato, in data 20 ottobre 2021, presso la linea di prelievo dell'analizzatore del camino 5 (584), ubicato nella sezione di produzione di aromatici (CR 20-23), convogliante i fumi del forno B2101, adibito al preriscaldamento dei gas prodotti dalla 1ª idrogenazione dei distillati della benzina di cracking ed in ingresso al 2° reattore di idrogenazione.
- Il campione 5 è stato prelevato, in data 20 ottobre 2021, presso la presa campione del VRU autobotti, identificato dal documento autorizzativo come camino 11





- (743), ubicato nell'area Parco Serbatoi Sud (P.S.S.). In particolare, il prelievo è stato eseguito durante il caricamento di un'autobotte contenente toluene.
- Il campione 6 è stato prelevato, in data 20 ottobre 2021, tramite il sistema a cappa wind tunnel, sul pelo libero del liquido della vasca di equalizzazione Q211, ubicata nell'area Parco Serbatoi Sud (P.S.S.)/CR4. Durante il prelievo è stata misurata una temperatura della superficie liquida di circa 19 °C.
- Il campione 7 è stato prelevato, in data 20 ottobre 2021, tramite il sistema a cappa wind tunnel, sul pelo libero del liquido della vasca di sollevamento Q202, ubicata nell'area Parco Serbatoi Sud (P.S.S.). Durante il prelievo è stata misurata una temperatura della superficie liquida tra i 18 e i 20 °C.
- Il campione 8 è stato prelevato, in data 20 ottobre 2021, tramite il sistema a cappa wind tunnel, sul pelo libero del liquido della vasca API, ubicata nell'area Parco Serbatoi Sud (P.S.S.). In particolare, si evidenzia che al momento del campionamento all'interno della vasca API confluivano anche le acque solitamente inviate alla vasca ATI (Q207/Q208), in quanto quest'ultima era in fase di manutenzione. Durante il prelievo è stata misurata una temperatura della superficie liquida pari a 18 °C.
- Il campione 9 è stato prelevato, in data 21 ottobre 2021, presso la presa campione del camino 4 (B119B), ubicato nella sezione di produzione di etilene e propilene (CR 1-3), che convoglia le emissioni gassose derivanti dalle operazioni di decoking dei forni di cracking. Il prelievo è stato eseguito durante la 2ª fase dell'operazione di decoking del forno B106. Durante il prelievo, è stato utilizzato un apposito sistema di raccolta della condensa (i.e. trappola) interposto tra la presa campione del camino e il sistema di prelievo al fine di prelevare la sola frazione gassosa secca.
- Il campione 10 è stato nuovamente prelevato, in data 21 ottobre 2021, presso la presa campione del camino 4 (B119B). Il prelievo è stato eseguito durante la 2ª





fase dell'operazione di decoking del forno B106. Questa volta, il campione è stato prelevato tal quale, senza sistemi di racconta della eventuale condensa.

A causa dell'indisponibilità della nave durante la campagna olfattometrica, a valle della stessa, sono stati fatti recapitare presso il Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano, 2 campioni prelevati da un laboratorio terzo (Agrolab Italia S.r.l.) in data 25 ottobre 2021 sui camini posti a presidio della banchina di carico navi. Nel dettaglio:

- Il campione 11 è stato prelevato presso la presa campione del primo camino del VRU navi, identificato dal documento autorizzativo come camino 10 (760), ubicato nell'area Banchina Liquidi/Rampe di carico (BAL). In particolare, il prelievo è stato eseguito durante il carico di benzina di cracking su una nave.
- Il campione 12 è stato prelevato presso la presa campione del secondo camino del VRU navi, identificato dal documento autorizzativo come camino 10 (761), ubicato nell'area Banchina Liquidi/Rampe di carico (BAL). In particolare, il prelievo è stato eseguito durante il carico della medesima nave con benzina di cracking.

Tutti i campioni sono stati prelevati 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 NalophanTM della capacità di circa 6 litri.

Il campionamento sulla superficie areale liquida delle vasche di trattamento delle acque di processo è stato condotto 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 2′500 l/h) ha la funzione di simulare le condizioni di trasporto di materia convettivo che





avvengono per effetto della ventilazione naturale sulla superficie liquida da campionare.

Nei casi di superfici areali, misurando la concentrazione di odore del campione prelevato all'uscita dalle diverse tipologie di cappa, è possibile risalire alla portata di odore specifica (SOER – Specific Odour Emission Rate).

A valle del sopralluogo del 27 settembre 2021, in cui sono stati valutati e definiti i tagli stoccati nei serbatoi a tetto galleggiante, al fine di caratterizzare le emissioni anche da questi punti privi di sorgente emissiva campionabile, sono stati recapitati presso il Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano, 4 campioni di tagli idrocarburici stoccati all'interno dei serbatoi a tetto galleggiante esterno dello stabilimento. Nello specifico i tagli idrocarburici che si è ritenuto importante e significativo caratterizzare ai fini dell'emissione di odore sono stati:

- Virgin Nafta (VN): materia prima del processo di produzione di etilene e propilene (CR 1-3). In particolare, l'aliquota di liquido è prelevata in data 22 settembre 2021 dalla nave "HISTRIA PERLA".
- Olio di Cracking (Fopy): prodotto del fondo colonna del frazionamento primario del ciclo produttivo delle olefine (CR 1-3). In particolare, l'aliquota di liquido è prelevata dal serbatoio a tetto galleggiante DA 1308 in data 27 settembre 2021.
- Benzina di Cracking CR (BKR CR): prodotto residuo del frazionamento primario del ciclo produttivo delle olefine (CR 1-3). In particolare, l'aliquota di liquido è prelevata dal serbatoio a tetto galleggiante DA 1304 in data 14 settembre 2021.
- Benzina di Cracking AR (BKR AR): prodotto pesante della seconda distillazione del ciclo produttivo degli aromatici (CR 20-23). In particolare, l'aliquota di





liquido è prelevata dal serbatoio a tetto galleggiante DA 1309 in data 14 settembre 2021.

Per ciascun campione è stata effettuata un'analisi di laboratorio avente come obiettivo la determinazione del parametro HCOEC [oue/kg], parametro utilizzato per la stima quantitativa delle emissioni di odore da serbatoi a tetto galleggiante (*Invernizzi M., Ilare J., Capelli L., Sironi S., 2018, Proposal of a Method for Evaluating Odour Emissions from Refinery Storage Tanks, Chemical Engineering Transactions, 68, 49-54*). Tale grandezza dà conto della quantità di odore, misurabile in oue, correlabile a un quantitativo massivo di miscela idrocarburica evaporata [kg].

L'approccio di partenza prende spunto dalla determinazione dell'OEC delle acque reflue (Frechen F., Köster W., 1998, Odour emission capacity of wastewaters - standardization of measurement method and application, Water Science and Technology, 38(3), 61–69), mutuato successivamente nella norma tecnica tedesca VDI 3885:2015.

L'idea di base del metodo è quella di strippare una porzione di miscela idrocarburica, al fine di ottenere dei campioni gassosi della stessa. Su questi campioni, si effettua una serie di analisi di olfattometria dinamica. Tramite queste valutazioni è quindi possibile correlare il quantitativo totale di odore emesso, con la massa strippata durante la sperimentazione.

2.2. MISURA

I campioni prelevati sono stati sottoposti a prova mediante olfattometria dinamica la mattina del giorno seguente il campionamento, garantendo il rispetto della norma che prevede che le analisi debbano essere effettuate entro 30 ore dal campionamento.





2.2.1. Misura della concentrazione di odore

Le analisi olfattometriche sono state condotte in un locale esterno all'impianto, presso il Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano. Il locale è appositamente attrezzato per lo scopo e risponde ai requisiti richiesti dalla Norma Europea EN 13725:2003.

Nel locale è operante un Olfattometro Ecoma Mod. TO8, munito di quattro postazioni di saggio contemporaneo degli odori e comandato da PC (Figura 1).

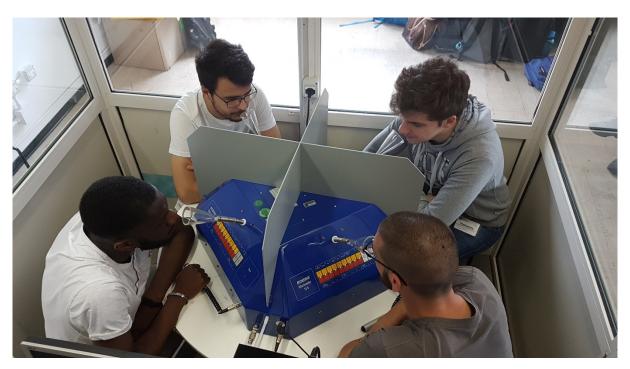


Figura 1. Camera olfattometrica

Le prove sono state condotte utilizzando un gruppo di prova formato da esaminatori, selezionati mediante appositi test di sensibilità olfattiva, secondo i criteri della Norma Europea EN 13725:2003.

Il metodo olfattometrico dinamico è basato sull'identificazione, da parte del gruppo di prova, della cosiddetta "soglia dell'odore", ossia del confine al quale un odore tende ad essere percepito dal 50% degli esaminatori che hanno partecipato alla prova.





Per far sì che un campione di odore raggiunga questa soglia è necessario utilizzare un apposito strumento diluitore, l'olfattometro, che consente di diluire il campione di gas odorigeno da analizzare secondo precisi rapporti con aria "neutra", ossia aria deodorizzata e deumidificata per filtrazione attraverso carboni attivi e gel di silice.

Il numero di diluizioni necessarie a raggiungere la soglia di percezione dell'odore rappresenta la concentrazione dell'odore del campione analizzato, ed è espresso in unità odorimetriche europee per metro cubo [ouɛ/m³].

Ogni valore di concentrazione di odore riportato nella tabella che segue (Tabella 3) è la media geometrica di 12 valori delle singole soglie di riconoscimento determinate dal panel in ottemperanza a quanto richiesto dalla Norma Europea EN 13725:2003.

2.2.2. Misura del LoD e del LoQ

La nuova Norma Europea pr-EN 13725:2018 prevede che un laboratorio olfattometrico esegua l'identificazione del limite inferiore di concentrazione sotto il quale il campione non può essere rivelato (LoD) o quantificato (LoQ) con sufficiente rappresentatività statistica. In particolare:

- Il Limit of Detection (LoD) è la concentrazione di odore al di sopra della quale si può affermare con una ragionevole certezza che, nelle condizioni di analisi, il campione di gas odorigeno sia diverso dal gas neutro.
- Il Limit of Quantification (LoQ) è la concentrazione di odore al di sopra della quale, nelle condizioni di analisi, il risultato della misura supera il livello di quantificazione minima. Tale valore è per definizione maggiore del Limit of Detection, i.e. LoQ > LoD.

La valutazione dei parametri viene eseguita seguendo il metodo descritto nel paragrafo 10.3 della normativa di riferimento, misurando quindi la concentrazione di odore di almeno 10 campioni di aria neutra, secondo il metodo di misura descritto nel paragrafo 2.2.1.





Secondo la normativa i valori di LoD e LoQ non devono essere sottratti al valore di concentrazione di odore dei campioni gassosi delle emissioni campionate. Nel caso in cui il valore della concentrazione di odore di un'emissione sia inferiore o uguale al valore di LoQ, viene riportata la dicitura "\leq LoQ" all'interno della documentazione relativa alla campagna olfattometrica condotta. Se il valore della concentrazione di odore di un'emissione fosse inferiore o uguale al valore di LoD, verrà riportata la dicitura "\leq LoD" all'interno della documentazione relativa alla campagna olfattometrica condotta.

2.2.3. Misura del Field Blank

La nuova Norma Europea pr-EN 13725:2018 prevede che, all'inizio di una campagna di misura olfattometrica, venga eseguita la stima quantitativa delle possibili contaminazioni odorigene derivanti dall'attrezzatura utilizzata per il prelievo di un campione gassoso. Al fine di assicurare che l'odore di fondo, generato dalla strumentazione e con particolare riferimento ai sistemi di prelievo a cappa (e.g. wind tunnel), non sia significativo, si rende necessaria la misura dello stesso, denominato Field Blank. In particolare, utilizzando l'apposita strumentazione di prelievo relativa alla specifica tipologia di sorgente da analizzare, viene prelevato un campione di aria neutra in assenza di sorgenti di odore, allo scopo di misurarne la concentrazione di odore di fondo, secondo la metodologia descritta nel paragrafo 2.2.1.

Come già per le misure precedenti anche il valore di Field Blank ottenuto per un determinato sistema di prelievo non deve secondo la norma essere sottratto al valore di concentrazione di odore dei campioni gassosi delle emissioni campionate, prelevati col medesimo sistema di campionamento.

Nel caso in cui il valore della concentrazione di odore di un'emissione, ottenuto con un determinato sistema di prelievo, sia inferiore o uguale al valore di concentrazione di odore del Field Blank ottenuto, verrà riportata la dicitura " \leq FB_i" (con i = wind





tunnel) all'interno della documentazione relativa alla campagna olfattometrica condotta.

2.2.4. Misura del parametro HCOEC

Per la misurazione del parametro di HCOEC dei campioni di tagli idrocarburici in esame è stata utilizzata la seguente strumentazione:

- Gorgogliatore di vetro a quadruplo ugello fine per l'olio di cracking (Fopy).
 Gorgogliatore di vetro a setto poroso per Virgin Nafta (VN), Benzina di Cracking CR (BKR CR) e Benzina di Cracking AR (BKR AR).
- Regolatori di flusso di massa gassosa (azoto).
- Tubi in teflon (dimensione 6x4 mm).
- Bag di Nalophan™ per olfattometria dinamica.

In Figura 2 è riportato lo schema dell'apparato sperimentale per la misura dell'HCOEC.

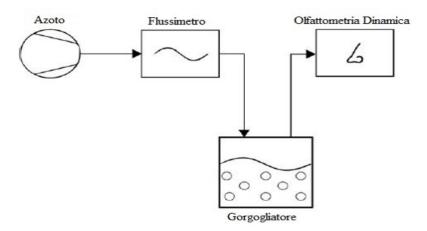


Figura 2. Schema dell'apparato sperimentale

Nel caso dell'olio di cracking, al fine di simulare le condizioni di stoccaggio del serbatoio all'interno di cui è contenuto il taglio idrocarburico (T = 53 °C), è stato utilizzato un sistema composto da un becker contenente olio siliconico (T_{ebollzione} = 200 °C) poggiato su di una piastra riscaldante a temperatura controllata. Il gorgogliatore





contenente l'olio di cracking è stato immerso all'interno del becker come mostrato in Figura 3.



Figura 3. Sistema riscaldante a temperatura controllata per l'olio di cracking

La sperimentazione viene predisposta ponendo una quantità nota (pari a 100 ml) di taglio idrocarburico all'interno di un gorgogliatore.

Tramite un regolatore massivo di flusso, tipo mass flow controller, viene inviata una portata costante e nota di azoto (10 sl/h) al gorgogliatore.

Dalla porta di uscita del gorgogliatore esce quindi il flusso di azoto immesso, arricchito di composti strippati dal campione in esame.

Durante la prova, 12 campioni di tale fase gassosa sono stati raccolti all'interno di bag di Nalophan™, dall'uscita del gorgogliatore.

I campionamenti sono stati effettuati a partire dal tempo zero di inizio della prova e a





differenti step temporali, riferendosi a una logica in base 2 (compatibilmente con la logistica del laboratorio) come meglio descritto di seguito.

Nel caso dei tagli VN, BKR CR e BKR AR data l'elevata volatilità, al fine di aumentare la definizione dell'andamento delle concentrazioni di odore, sono stati effettuati dei prelievi a distanza di step temporali massima di 8 ore. In particolare, i campionamenti sono stati effettuati a partire dal tempo zero, a diversi lassi di tempo dall'inizio della sperimentazione: 30 minuti, 1 ora, 2 ore, 4 ore, 8 ore, 16 ore, 24 ore, 32 ore, 40 ore, 48 ore, 56 ore. A causa dell'esaurimento del volume di liquido disponibile per l'analisi (100 ml), la prova sperimentale del taglio di VN si è conclusa con il prelievo dell'ottavo campione (24 ore).

Nel caso del taglio olio di cracking (Fopy), invece, data la bassa volatilità si è scelto di limitare la prova a una durata massima di 24 giorni. In particolare, i campionamenti sono stati effettuati a partire dal tempo zero, a diversi lassi di tempo dall'inizio della sperimentazione: 30 minuti, 1 ora, 2 ore, 4 ore, 8 ore, 24 ore, 48 ore, 96 ore (4 giorni), 192 ore (8 giorni), 384 ore (16 giorni), 576 ore (24 giorni).

I campioni prelevati sono stati sottoposti ad analisi di olfattometria dinamica, in conformità con lo standard EN 13725:2003.

I campioni in analisi presenti in ciascun sistema cilindro contenitore-gorgogliatore, con un volume iniziale di 100 ml, sono stati pesati di volta in volta con una bilancia da laboratorio per monitorare l'evaporazione nel tempo dei tagli.

Per il calcolo del parametro HCOEC del taglio petrolifero in analisi si considera l'equazione:

$$HCOEC\left[\frac{ou_{E}}{kg}\right] = \frac{Od_{tot}[ou_{E}]}{m_{evap}[kg]} = \frac{\int_{0}^{t_{tot}} Q_{N_{2}}\left[\frac{m^{3}}{s}\right] \cdot C_{OD}(t)\left[\frac{ou_{E}}{m^{3}}\right] \cdot dt[s]}{m_{evap}[kg]}$$

dove Od_{tot} è la quantità di odore emessa nel tempo totale di analisi, Q_{N2} è la portata di azoto costante che fluisce nel sistema, C_{OD} è la concentrazione di odore in funzione del





tempo misurata dal campione gassoso in uscita dal sistema, dt è l'istante di tempo durante il quale il flusso gassoso è convogliato al gorgogliatore, m_{evap} è la massa evaporata durante il tempo di analisi.

La misurazione della concentrazione di odore nei diversi intervalli di tempo conduce alla costruzione di un grafico che descrive l'andamento della Cod in funzione del quantitativo totale di azoto gorgogliato (Figura 4). L'area sottesa alla curva rappresenta l'integrale definito riportato nell'espressione di definizione del parametro HCOEC, risolto numericamente con la regola dei trapezi.

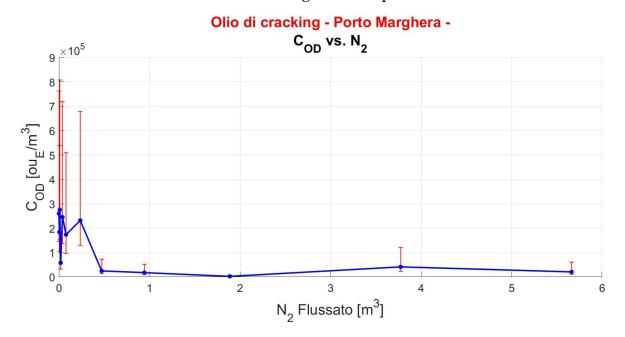


Figura 4. Esempio di risultanze per la valutazione di HCOEC di un olio di cracking (Fopy) dell'impianto

L'incertezza della misura olfattometrica può avere un peso significativo sulle elaborazioni effettuate sulle misure. Per limitare l'influenza dell'incertezza è stato implementato un metodo numerico $Crude\ Monte\ Carlo\ (CMC)$, algoritmo utile per la descrizione di fenomeni stocastici (casuali), in cui la generazione randomica di eventi (e.g. $N=10^6$), secondo certe distribuzioni di probabilità (in questo caso lognormale), risulta essere equivalente all'approssimazione del valore di un integrale definito o di una somma.





Per la definizione del metodo CMC è possibile determinare il valore atteso (E_{Logn}) della distribuzione lognormale dei valori di HCOEC, che risulta essere pari alla media geometrica dei 10^6 valori di HCOEC:

$$E_{Logn} = \sqrt[10^6]{\prod_{i=1}^{10^6} HCOEC_i}$$

Inoltre, tramite l'utilizzo dei logaritmi dei 10⁶ valori di HCOEC generati dal metodo CMC è possibile determinare l'intervallo di confidenza al 95% della misura di HCOEC del taglio analizzato (*Scolieri G., Invernizzi M., Sironi S.,* 2021, A Crude Monte Carlo Analysis for treating the influence of Olfactometric Uncertainty, Chemical Engineering Transactions, 85, 85-90):

$$10^{log_{10}(E_{Logn})\pm k\cdot s}$$

Dove k è il fattore di copertura della misura, che nel caso di un intervallo di confidenza al 95% risulta esser pari a 2, e s è la deviazione standard dei logaritmi in base 10 dei 10^6 valori di HCOEC.





3. RISULTATI

3.1. DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ODORE

I risultati delle analisi olfattometriche, condotte secondo quanto descritto nel paragrafo 2.2.1, sono riportati in Tabella 1.

	Punto di	Data di	Ora di		Concentrazione	Intervallo di
N°		campionamento prelievo prelievo		Modalità	di odore	confidenza 95%
	campionamento	prenevo	prenevo	(vedasi legenda)	[oue/m³]	[ouɛ/m³]
1	Camino 1 (B117)	20/10/21	10:30	FP	230	99 ÷ 420
2	Camino 2 (B118)	20/10/21	10:35	FP	180	79 ÷ 330
3	Camino 3 (B119A)	20/10/21	10:40	FP	91	40 ÷ 170
4	Camino 5 (584)	20/10/21	10:50	FP	110	47 ÷ 200
5	Camino 11 (743)	20/10/21	14:30	FP	410	180 ÷ 740
6	Vasca equalizzazione Q211	20/10/21	14:55	WT	51	22 ÷ 93
7	Vasca sollevamento Q202	20/10/21	15:05	WT	57	25 ÷ 100
8	Vasca API	20/10/21	15:30	WT	57	25 ÷ 100
9	Camino 4 (B119B) - campione secco	21/10/21	10:00	FP	≤LoQ	-
10	Camino 4 (B119B) - campione tal quale	21/10/21	11:30	FP	≤LoQ	-
11	Camino 10 (760)	25/10/21	10:45	FP	1′400	630 ÷ 2′600
12	Camino 10 (761)	25/10/21	10:50	FP	540	240 ÷ 990

Tabella 1. Tabella riassuntiva dei risultati di concentrazione di odore

In Tabella 1 vengono riportati la numerazione dei campioni analizzati, la denominazione dei campioni, l'ora del prelievo, la concentrazione di odore di ogni





singolo campione con relativa incertezza della misura e la modalità di campionamento utilizzata, secondo il criterio descritto in Tabella 2.

	Modalità campionamento								
FP	Campionamento di flusso puntiforme								
WT	Campionamento	su	superficie,	effettuato	tramite	flusso	ventilato		
VVI	artificialmente in	cappa	a wind tunne	l, con una po	ortata di 2	500 l/h			

Tabella 2. Descrizione modalità di campionamento

3.2. DETERMINAZIONE DEL LoD E LoQ

In Tabella 3 vengono riportati i valori di LoD e LoQ relativi al Laboratorio Olfattometrico, calcolati col metodo precedentemente prescritto:

Parametro	Concentrazione di odore [oue/m³]		
Limit of Detection (LoD)	22		
Limit of Quantification (LoQ)	38		

Tabella 3. Limit of Detection (LoD) e Limit of Quantification (LoQ) del Laboratorio Olfattometrico

3.3. DETERMINAZIONE DEL FIELD BLANK

Il valore di Field Blank rilevato per il sistema di campionamento wind tunnel durante la campagna olfattometrica in esame è riportato in Tabella 4.

	Concentrazione di odore
Sistema di campionamento	Field Blank
	[ou _E /m³]
Wind Tunnel (WT)	≤LoQ

Tabella 4. Concentrazioni di Field Blank per i sistemi di campionamento olfattometrico





3.4. CALCOLO HCOEC CON METODO CRUDE MONTE CARLO

In Tabella 5 sono riportati i valori attesi di HCOEC delle popolazioni di misure elaborate con in metodo *Crude Monte Carlo* citato e gli intervalli di confidenza al 95% delle misure di HCOEC. I valori attesi ottenuti per ciascun taglio verranno utilizzati come valori di HCOEC per il calcolo dei flussi emissivi dei serbatoi a tetto galleggiante.

	Valore atteso di	Intervallo di
Denominazione taglio analizzato	HCOEC	${\rm confidenza}95\%$
	[ouE/kg]	[ouE/kg]
Virgin Nafta (VN)	2.9E+06	2.5E+06 ÷ 3.3E+06
Olio di Cracking (Fopy)	2.9E+07	2.6E+07 ÷ 3.4E+07
Benzina di Cracking CR (BKR CR)	2.6E+07	2.3E+07 ÷ 3.0E+07
Benzina di Cracking AR (BKR AR)	1.6E+07	1.4E+07 ÷ 1.8E+07

Tabella 5. Risultati delle misurazioni di HCOEC per i tagli idrocarburici analizzati





4. CALCOLO DELLE PORTATE DI ODORE

4.1. EMISSIONI PUNTUALI

Per le sorgenti di odore puntuali (e.g. camini e sistemi di recupero vapori) ai fini di una valutazione delle emissioni odorigene non è sufficiente considerare unicamente il valore di concentrazione di odore. In questo caso è necessario fare riferimento alla portata di odore.

La grandezza che consente di valutare le emissioni di odore è la portata di odore, OER, Odour Emission Rate, espressa in unità odorimetriche al secondo [oue/s], e calcolata in questo caso come prodotto fra la concentrazione di odore, Cod [oue/m³], e la portata di aria emessa, Qaria [m³/s].

Per convenzione (EN 13725:2003), l'OER è espresso normalizzando la portata di aria a 20° C (Q_{olf} [m^3/s]).

$$OER = C_{od} \cdot Q_{olf}$$

4.1.1. Camini

Le concentrazioni di odore rappresentative di questi punti emissivi sono riportate in Tabella 3, mentre per quanto riguarda i dati di portata emessa si è fatto riferimento ai dati forniti dai tecnici di impianto. In particolare:

- Nel caso dei camini 1 (B117) e 2 (B118) è stato utilizzato il dato istantaneo misurato dallo SME: flusso secco normalizzato a 0 °C, 101.325 kPa e al 3 % di O2. Tali valori sono stati corretti con i dati di percentuale di ossigeno e umidità rilevati al momento del prelievo;
- Nel caso dei camini 3 (B119A) e 5 (584) è stato utilizzato il dato medio misurato nel 2021: flusso secco normalizzato a 0 °C, 101.325 kPa e al 3 % di O₂. Tali valori





- sono stati corretti con il dato di percentuale di ossigeno rilevato al momento del prelievo ed il dato medio di percentuale di umidità misurato nel 2021;
- Nel caso del camino 4 (B119B) è stato utilizzato il dato medio misurato nella 2^a fase dell'operazione di decoking nel 2021: flusso secco normalizzato a 0 °C, 101.325 kPa e O₂ tal quale. Tale valore è stato corretto con il dato medio di percentuale di umidità misurato nel 2021.

I valori di OER derivanti dal prodotto tra concentrazione di odore e portata emessa sono riportati in Tabella 6. Nel caso delle emissioni provenienti dal camino 4 di decoking (campioni n. 9 e 10), le concentrazioni di odore sono risultate inferiori al valore di LoQ. Essendo tale valore a sua volta inferiore ad 80 oue/m³, i.e. limite inferiore di concentrazione di odore al di sotto del quale sorgenti emissive odorigene possono essere ritenute trascurabili ("Orientamento operativo per la valutazione dell'impatto odorigeno nelle istruttorie di Valutazione Impatto Ambientale e Assoggettabilità", Regione Veneto, seduta del 29 gennaio 2020 del Comitato Tecnico Regionale Valutazione Impatto Ambientale).

Composito	Q	Ossigeno	Umidità	Cod	OER
Sorgente	[Nm³/h]	[%]	[%]	[oue/m³]	[ouɛ/s]
Camino 1 (B117)	254′011	10%	13%	230	33′013
Camino 2 (B118)	111′130	11%	13%	180	11′947
Camino 3 (B119A)	39'667	15%	11%	91	3′620
Camino 4 (B119B) - campione secco	18′662	-	14%	≤LoQ	≤ 246
Camino 4 (B119B) - campione tal quale	18′662	-	14%	≤LoQ	≤ 246
Camino 5 (584)	1′601	7%	12%	110	78

Tabella 6. Flussi di odore derivanti da camini





4.1.2. Unita di recupero vapori (VRU)

Considerando le unità demandate all'abbattimento e al recupero dei trascinamenti legati alle operazioni di movimentazione o di carico in autobotti e navi, le cosiddette unità di recupero vapori (VRU), al fine di massimizzare la conservatività dell'analisi, è stato deciso di considerare la portata massima alla massima capacità produttiva, riportata in AIA. I valori di portata, concentrazione e flusso di odore ottenuti sono riportati in Tabella 7.

Va ricordato che questi dati rappresentano flussi emissivi istantanei: nella realtà questa tipologia di presidi sono attivi soltanto quando se ne rende necessario l'utilizzo, ossia durante le operazioni di carico autobotti e/o navi, e non in continuo.

C .:	QAIA	Cod	OER
Sorgenti	[Nm³/h]		[ouɛ/s]
Camino 10 (760)	3′250	1′400	1′356
Camino 10 (761)	3′250	540	523
Camino 11 (743)	3′500	410	428

Tabella 7. Flussi emissivi di odore derivanti dai VRU

4.2. EMISSIONI AREALI

Per quanto riguarda le sorgenti di odore areali passive, i.e. vasca equalizzazione, vasca sollevamento e vasca API, ai fini di una valutazione delle emissioni odorigene non è sufficiente considerare unicamente il valore di concentrazione di odore. In questo caso è necessario fare riferimento, oltre che alla portata di odore, anche al flusso specifico. Il flusso specifico di odore, SOER – Specific Odour Emission Rate, è una grandezza che, nel caso di una sorgente areale senza flusso indotto, indica le unità odorimetriche emesse per unità di tempo e di superficie. Tale parametro, espresso in unità odorimetriche per metro quadrato e per secondo [ouɛ/m²/s], è calcolato moltiplicando





il valore di concentrazione di odore $C_{\text{od,WT}}$ per la portata di aria neutra introdotta nella cappa dinamica, $Q_{\text{aria,WT}}$, e successivamente dividendo per l'area di base della cappa stessa, A_{WT} , pari a $0.125~\text{m}^2$:

$$SOER = \frac{C_{od,WT} \cdot Q_{aria,WT}}{A_{WT}}$$

Anche nel caso delle sorgenti areali senza flusso indotto, la grandezza che consente di valutare le emissioni di odore è la portata di odore, OER, Odour Emission Rate, espressa in unità odorimetriche al secondo [ouɛ/s], e calcolata in questo caso come prodotto fra il flusso specifico di odore e la superficie della sorgente.

$$OER = SOER \cdot A_{sorgente}$$

Nel caso in cui si valuti l'emissione di una vasca, come superficie emissiva si considera la superficie della stessa. In particolare, il refluo raccolto dalla vasca di equalizzazione Q211 deriva dal serbatoio aperto D201, all'interno del quale confluiscono i reflui della vasca di sollevamento, della vasca ATI e della vasca API. Per la valutazione del OER relativo al campione n. 6 è stata quindi considerata la somma tra l'area esposta della vasca di equalizzazione Q211 (30 m²) e l'area esposta del serbatoio D201 (1'052 m²). Nel caso della vasca di sollevamento Q202 (72 m²), invece, per la determinazione del flusso odorigeno alla superficie della vasca è stata sommata la superficie della relativa vasca di accumulo (242 m²).

In Tabella 8 sono riportati i flussi di odore provenienti dalle aree campionate mediante il sistema a cappa wind tunnel.





Carcanti	Area	Cod	SOERwt	OER
Sorgenti	[m ²]	[oue/m³]	[oue/m²/s]	[oue/s]
Vasca equalizzazione Q211 +	1′082	51	0.28	307
Serbatoio D201	1 002		0.20	307
Vasca sollevamento Q202 +	314	57	0.32	99
Vasca accumulo	014	37	0.02	
Vasca API	1′980	57	0.32	627

Tabella 8. Flussi emissivi di odore derivanti da emissioni areali

4.3. SERBATOI A TETTO GALLEGGIANTE

Per quanto concerne la stima dei flussi di odore emessi dai serbatoi a tetto galleggiante, contenenti i tagli idrocarburici analizzati con la metodologia HCOEC, a valle di una quantificazione delle emissioni fuggitive dai serbatoi in esame, tramite le correlazioni riportate nel capitolo 7 del protocollo US EPA AP 42, in grado di fornire una valutazione del flusso massivo di emissione diffusa L_{tot} [kg/y], è possibile valutare il flusso di odore derivante dai serbatoi tramite l'equazione:

$$OER\left[\frac{ou_E}{y}\right] = L_{tot}\left[\frac{kg}{y}\right] \cdot HCOEC\left[\frac{ou_E}{kg}\right]$$

In Tabella 9 sono riportati i valori di OER relativi ai serbatoi a tetto galleggiante presenti in impianto che stoccano i tagli analizzati con il metodo HCOEC (i.e. Virgin Nafta (VN), Olio di Cracking (Fopy), Benzina di Cracking CR (BKR CR) e Benzina di Cracking AR (BKR AR). Per quanto riguarda i flussi massivi di emissione diffusa (Ltot) sono stati utilizzati i dati forniti dai tecnici di impianto relativi all'anno 2020.

Carlantain	Taglio	HCOEC	L _{tot}	OER
Serbatoio	stoccato	[ouE/kg]	[kg/y]	[ou _E /s]
DA 360	VN	2.9E+06	276	25
DA 361	VN	2.9E+06	285	26





DA 362	VN	2.9E+06	290	27
DA 364	BKR CR	2.6E+07	178	147
DA 365	Fopy	2.9E+07	6	5
DA 1004	VN	2.9E+06	1′022	94
DA 1005	VN	2.9E+06	1′276	117
DA 1110	BKR AR	1.6E+07	320	162
DA 1303	BKR AR	1.6E+07	474	240
DA 1304	BKR AR	1.6E+07	485	245
DA 1305	VN	2.9E+06	1′265	116
DA 1306	VN	2.9E+06	1′269	116
DA 1307	Fopy	2.9E+07	50	46
DA 1308	Fopy	2.9E+07	43	40
DA 1309	BKR CR	2.6E+07	65	54

Tabella 9. Flussi di odore derivanti dai serbatoi a tetto galleggiante





5. CONSIDERAZIONI GENERALI

A valle di questa prima campagna di caratterizzazione olfattometrica, si è potuta effettuare una valutazione circa lo scenario emissivo dell'impianto petrolchimico Versalis di Porto Marghera. Sulla base delle analisi effettuate per le diverse sorgenti campionate possono essere fatte le considerazioni di seguito riportate.

Per quanto riguarda lo scenario emissivo dei camini, si evidenzia un valore di flusso di odore emesso dal camino 5 (584) pari a 78 oue/s e di conseguenza trascurabile in quanto inferiore a 500 oue/s (i.e. limite inferiore di flusso di odore al di sotto del quale sorgenti emissive odorigene possono essere ritenute trascurabili ("Orientamento operativo per la valutazione dell'impatto odorigeno nelle istruttorie di Valutazione Impatto Ambientale e Assoggettabilità", Regione Veneto, seduta del 29 gennaio 2020 del Comitato Tecnico Regionale Valutazione Impatto Ambientale). Una valutazione analoga può esser fatta anche per il camino 4 (B119B), dove sono state misurate delle concentrazioni di odore trascurabili (i.e. ≤ 80 oue/m³) per entrambi i prelievi eseguiti.

I flussi di odore rilevati per il camino 1 (B117), il camino 2 (B118) ed il camino 3 (B119A) non possono essere trascurati a priori da una valutazione di impatto olfattivo per i motivi sopradescritti. Tuttavia, gli OER calcolati sono ascrivibili alle alte portate che caratterizzano questa tipologia di sorgente emissiva e non dovrebbero costituire un problema di odore sull'area circostante.

Considerando le unità di recupero vapori autobotti e navi, si osservano dei valori non preoccupanti di flussi di odore nel caso del camino 10 (760-761) e del camino 11 (743), soprattutto vista l'elevata temperatura di emissione, che contribuisce fortemente all'innalzamento del pennacchio e alla conseguente diluizione atmosferica.





Va inoltre ribadito che il contributo di tale sorgente è legato alla frequenza di funzionamento del presidio (i.e. discontinua), come già descritto nel paragrafo 4.1.2.

Dalla valutazione dei flussi emissivi delle sorgenti areali campionate con sistema a cappa wind tunnel (Tabella 8), essi risultano valori inferiori al limite di 500 oue/s nel caso della vasca di equalizzazione Q211 + Serbatoio D201 e della vasca di sollevamento Q202, alla quale è stata assimilata la relativa vasca di accumulo.

Il flusso di odore calcolato per la vasca API è risultato esser pari a 627 ou E/s: tale valore è essenzialmente dovuto all'ampia estensione della superficie esposta della sorgente. Dai dati ottenuti nella presente campagna di misura olfattometrica non appaiono particolari criticità derivanti dalle emissioni odorigene dell'impianto in esame.

Infine, il lavoro sperimentale eseguito in laboratorio, avente come scopo di determinazione del parametro emissivo HydroCarbon Odour Emission Capacity per i tagli Virgin Nafta, Olio di Cracking, Benzina di Cracking CR e Benzina di Cracking AR, ha consentito di poter valutare l'impatto olfattivo dei serbatoi a tetto galleggiante contenenti i tagli analizzati.

A valle della campagna sperimentale è stata svolta un'elaborazione numerica di tipo *Crude Monte Carlo* con l'obiettivo di valutare la dipendenza del risultato dall'incertezza della misura olfattometrica. Il risultato di questo studio è la quantificazione dell'HCOEC relativo ai tagli esaminati, cioè la capacità di ciascun taglio petrolifero di emettere odore rispetto ad una certa quantità fissata di sostanza evaporata.

Tramite l'espressione che correla il valore di HCOEC al valore di OER tramite i flussi massivi di emissione diffusa (Ltot), riportata nel paragrafo 4.3, è stato possibile calcolare i flussi di odore relativi ai serbatoi a tetto galleggiante.

Dai risultati riportati in Tabella 9 è possibile notare come l'OER complessivo derivante da questa tipologia di serbatoi risulti esser di modesta entità, i.e. 1'459 oue/s.