

Gestione dell'ambiente nelle raffinerie

9.2.1 Introduzione

L'economia ambientale, che analizza i legami tra attività economica e sistemi ambientali, ha ipotizzato che tra le variabili di qualità ambientale/inquinamento e il reddito *pro capite* intercorra una relazione descrivibile con una curva 'a U rovesciata' (ipotesi di Kuznets; Kuznets, 1955). Secondo tale ipotesi, allorché il reddito partendo da un basso livello comincia a crescere, l'impatto ambientale dapprima cresce fino a un massimo corrispondente a un certo valore di reddito, per poi iniziare a decrescere. In sostanza, la dicotomia tra crescita economica e tutela ambientale esisterebbe soltanto a bassi livelli di reddito e diverrebbe invece, a livelli più alti, una sinergia. Sembrerebbe, quindi, che aumentando i livelli di reddito si possa intravedere un futuro di sostenibilità. L'ipotesi è, peraltro, plausibile, in quanto con la crescita economica le esternalità ambientali diventano sempre più evidenti e inducono le autorità competenti, che tutelano i beni pubblici ambientali, a intervenire con norme e provvedimenti sempre più restrittivi. Anche se gli investimenti aggiuntivi da effettuare e i costi operativi addizionali penalizzano, in una certa misura, il settore che li sostiene, si genera nello stesso tempo una nuova domanda di beni e servizi che contribuisce a sostenere la crescita economica. L'evoluzione storica delle raffinerie – e più in generale del settore energetico – si presta bene a supportare tale teoria. Infatti, le raffinerie nascono nella prima fase di sviluppo di un paese, ne alimentano la crescita economica e sociale e continuano a sostenerla nelle fasi di sviluppo postindustriale. Molte raffinerie attualmente in esercizio hanno un'età che supera i 50 anni ed è previsto che operino ancora per lungo tempo. Benché una contabilità ambientale accurata sia stata introdotta soltanto negli ultimi decenni, l'esperienza storica permette di affermare che l'impatto ambientale delle raffinerie, a parità di output, è diminuito sistematicamente, grazie a una gestione orientata al miglioramento continuo.

Gli impatti ambientali di una raffineria sono sia diretti sia indiretti, ma in questo capitolo vengono considerati solo i primi. Gli impatti indiretti sono infatti connessi all'uso finale dei prodotti petroliferi e sono attinenti, più che alla gestione ambientale della raffineria, alla sua configurazione complessiva e all'integrazione dei vari processi che determinano la qualità ecologica dei prodotti. Gli impatti diretti, invece, sono generati dalle unità di processo e dalle attività che si svolgono all'interno della stessa raffineria.

Le raffinerie sono realtà industriali molto complesse che presentano al proprio interno numerose unità di processo integrate, con una vasta gamma di possibili configurazioni. Esse si differenziano per dimensione, complessità dei processi utilizzati, flessibilità delle cariche trattabili, tipologia e qualità dei prodotti in uscita. Inoltre, si diversificano per strategia di produzione, legata al mercato di riferimento, per età ed evoluzione storica e infine per disponibilità di infrastrutture e di servizi rivolti all'ambiente locale.

Considerata la complessità delle lavorazioni a cui il petrolio è sottoposto per giungere alla formulazione e alla distribuzione dei prodotti derivati, è comprensibile che in una raffineria si ritrovi una larga parte dello spettro dei possibili impatti ambientali. La mappa di questi ultimi relativi a una raffineria è rappresentata nella **tab. 1** che è articolata secondo le fondamentali matrici ambientali: aria, acqua, suolo. Tali impatti si manifestano su scala: locale, con effetti sul luogo di lavoro, sul territorio e sulla comunità circostanti; regionale, per esempio con le piogge acide, lo smog fotochimico, lo smaltimento dei rifiuti; globale, con particolare riferimento alle emissioni di gas serra. Per mitigare questi impatti, sono state sviluppate normative sempre più severe e maggiormente mirate alla scala globale.

Nella **tab. 2** sono riportate le principali normative ambientali europee, con le quali la normativa statunitense è sostanzialmente in linea. Di particolare rilievo è

tab. 1. I principali impatti ambientali di una raffineria

MATRICE AMBIENTALE	INQUINANTE
Aria	SO ₂ , NO _x , CO, CO ₂ , VOC, H ₂ S, BTEX, NH ₃ , CS ₂ , HF, metalli (Ni, V e altri), polveri provenienti da impianti di produzione di energia (60% emissioni), forni, cracking catalitico
Acqua	Idrocarburi, NH ₃ , fenoli, H ₂ S (CONCAWE, 2004)
Suolo	Idrocarburi, rifiuti pericolosi, catalizzatori esausti, polveri di carbone, fondami di serbatoi, fanghi da processi di trattamento (IPPC, 2003)

tab. 2. Principali normative ambientali che riguardano le attività di raffinazione

MATRICE AMBIENTALE	DIRETTIVE EUROPEE
Aria	IPPC 96/61/CE, 2001/80/CE, 2002/3/CE, 2003/87/CE
Acqua	IPPC 96/61/CE, 200/60/CE
Suolo e rifiuti	IPPC 96/61/CE

la direttiva europea Integrated Pollution Prevention and Control (EIPPCB, 2003), che introduce l'autorizzazione integrata ambientale per le principali installazioni industriali, tra cui le raffinerie.

La tutela ambientale costituisce per le raffinerie un tema centrale in quanto, essendo grandi insediamenti industriali, generalmente costituiscono la maggior fonte di inquinamento nelle aree ove sono ubicate. Peraltro, all'epoca dell'iniziale insediamento esse avevano occupato aree non densamente popolate, mentre la successiva urbanizzazione ne ha progressivamente modificato l'hinterland, con conseguente ulteriore aggravio delle problematiche ambientali e delle relazioni con il territorio e la comunità locale. In generale leggi e regolamenti disciplinano le risposte alle problematiche ambientali, ma sempre più spesso le pressioni da parte della comunità – gruppi di interesse, organizzazioni ambientaliste, opinione pubblica, azionisti e finanziatori – nonché l'introduzione di nuovi standard tecnologici e gestionali e di strumenti di mercato (tasse che permettono di internalizzare le esternalità ambientali) inducono ad

anticipare l'evoluzione degli standard ambientali. In tal caso la variabile ambientale diventa una componente strategica, un vantaggio competitivo e un importante fattore di sviluppo e innovazione tecnologica. Sulla base di questo comportamento proattivo, i più importanti obiettivi per le raffinerie relativamente alla gestione ambientale sono: *a*) attuazione di sistemi di rendicontazione e gestione ambientale, orientati al miglioramento continuo; *b*) aumento dell'efficienza energetica e concomitante riduzione delle emissioni di gas serra; *c*) riduzione delle emissioni in atmosfera (ossidi di azoto e di zolfo, metalli pesanti e particolato, composti organici volatili); *d*) recupero di suoli contaminati e prevenzione della contaminazione di acque e suoli.

Gli obiettivi di miglioramento ambientale possono essere conseguiti adottando negli impianti esistenti le migliori tecniche disponibili (BAT, Best Available Technologies). Nella scelta delle BAT si deve tener presente che alcune di esse possono essere impiegate solo in nuovi impianti, poiché non tutte sono idonee all'ammodernamento di impianti esistenti. La sostituzione di una tecnologia in uso con una più rispettosa dell'ambiente può infatti comportare costi economici insostenibili (per esempio, la dismissione dell'impianto esistente e una lunga interruzione della produzione). È anche vero che, stanti le notevoli differenze tra raffinerie, l'insieme delle misure che minimizzano le emissioni a costi accettabili può variare, anche significativamente, da una raffineria all'altra. In generale i principali aspetti di gestione ambientale nelle raffinerie riguardano: *a*) il sistema di gestione ambientale integrato; *b*) la gestione delle emissioni in atmosfera; *c*) la gestione degli scarichi idrici e la tutela delle acque; *d*) la gestione dei rifiuti e la prevenzione della contaminazione dei suoli; *e*) il sistema di monitoraggio ambientale.

9.2.2 Sistema di gestione ambientale

Il Sistema di Gestione Ambientale (SGA) è lo strumento di base per gestire gli aspetti ambientali connessi ad una installazione e per puntare al miglioramento continuo degli indici di performance. Esso prevede la definizione e l'attuazione di una formale politica ambientale che riguarda le implicazioni ambientali di tutte le attività, al fine di assicurare: *a*) l'identificazione degli aspetti e degli impatti ambientali significativi e l'individuazione di obiettivi quantitativi di miglioramento; *b*) la definizione dei relativi programmi di azione e degli indicatori per appurarne l'efficacia; *c*) l'attuazione dei programmi e il controllo operativo; *d*) il monitoraggio dei risultati e le eventuali azioni correttive; *e*) l'addestramento e la sensibilizzazione del personale; *f*) gli audit e il riesame del programma complessivo, con la

definizione dei nuovi obiettivi e l'avvio del nuovo ciclo di miglioramento; g) la comunicazione verso l'esterno.

Il sistema di gestione ambientale si avvale di due strumenti principali: il manuale di SGA e le procedure ambientali a esso allegate che descrivono come, da chi, quando e con quali mezzi le azioni descritte vengono attuate. Il manuale del SGA generalmente include: *a*) la politica e il piano di miglioramento ambientale, con relativi programmi e obiettivi; *b*) la descrizione dell'organizzazione della raffineria, dei mezzi, delle attività e delle responsabilità che riguardano la prevenzione, la protezione e il miglioramento ambientale; *c*) l'identificazione delle implicazioni ambientali derivanti dalle attività industriali del sito in condizioni normali, anomale e di emergenza e la valutazione della loro significatività; *d*) l'identificazione delle norme legislative e delle migliori pratiche ambientali applicabili alle attività della raffineria; *e*) la pianificazione e la documentazione del controllo operativo e delle attività di monitoraggio e sorveglianza ambientale; *f*) la registrazione delle non conformità e la pianificazione delle eventuali azioni correttive e/o preventive.

Nella formulazione del sistema di gestione ambientale l'analisi iniziale dell'ambiente deve prendere in considerazione tutte le attività svolte nel sito, con particolare riferimento: alla ricezione (approvvigionamento e movimentazione interna), allo stoccaggio e alla distribuzione delle materie prime in ingresso e dei prodotti in uscita; all'esercizio degli impianti di lavorazione e dei principali impianti ausiliari di raffineria, quali per esempio l'impianto di cogenerazione e l'impianto di trattamento degli effluenti; alle altre attività di raffineria, quali laboratori e servizi tecnici (manutenzione, ispezione e/o collaudi e gestione di ditte terze). Per ciascuna delle attività riconosciute di interesse ambientale è necessario individuare e analizzare gli aspetti correlati, ovvero le interazioni specifiche di ciascuna attività con l'ambiente. Tale analisi riguarda quindi sia gli aspetti ambientali diretti, ovvero legati ad attività della raffineria sotto il proprio diretto controllo gestionale, sia quelli indiretti, sui quali la raffineria può non avere un controllo gestionale totale. In particolare, una raffineria, per garantire una corretta gestione e un controllo anche dei propri impatti indiretti, deve definire specifiche modalità di intervento sui contrattisti mediante:

- la definizione di prassi operative e modelli comportamentali che devono essere rispettati da tutto il personale delle ditte operanti in raffineria, in occasione di attività che possono dare origine a impatti sull'ambiente (per es., il carico e lo scarico delle navi, la gestione dei rifiuti prodotti, le perdite o gli sversamenti di sostanze chimiche o di prodotti petroliferi), mediante l'emissione di procedure ambientali e istruzioni specifiche, che vengono distribuite ai terzi prima che inizino a operare in raffineria;

- lo svolgimento di periodici incontri di formazione e di informazione con la partecipazione delle ditte (capo cantieri) su argomenti attinenti la sicurezza e la protezione ambientale;
- il controllo continuo e la verifica di conformità delle attività svolte dalle ditte presenti in raffineria (movimentazione dei prodotti via mare e via terra, area cantieri, interventi di manutenzione) a quanto previsto dal sistema di gestione ambientale e dalla documentazione di riferimento.

Una volta individuati gli aspetti ambientali diretti e indiretti, si procede alla valutazione della rilevanza dei possibili impatti tenendo ben presenti: *a*) i valori e la politica ambientali; *b*) i principali interlocutori, portatori di interessi ambientali, della raffineria; *c*) le caratteristiche degli ecosistemi su cui insistono le attività della raffineria; *d*) l'andamento nel tempo dei dati delle prestazioni ambientali associate agli aspetti ambientali.

I sistemi di gestione ambientale sono ormai diffusi nelle grandi installazioni industriali. Standard internazionali avanzati sono stati definiti dall'ISO (International Standard Organization) e, a livello europeo, dal regolamento EMAS (Environmental Management and Audit Scheme). La corretta implementazione di tali standard viene periodicamente certificata, per assicurare una costante attenzione alla gestione e una tendenza al miglioramento continuo.

9.2.3 Gestione delle emissioni in atmosfera

Uno dei più importanti impatti sull'ambiente prodotti dalle raffinerie è costituito dalle emissioni in atmosfera, rilasciate durante i processi di raffinazione. Le emissioni in atmosfera si distinguono in: emissioni da camino, emissioni fuggitive, perdite accidentali e per manutenzione degli impianti.

Gli impianti di produzione di energia, i forni e il cracking catalitico sono le sezioni di raffineria da cui si originano le maggiori emissioni da camino di monossido di carbonio (CO), biossido di carbonio (CO₂), ossidi di azoto (NO_x), particolato, ossidi di zolfo (SO_x). Tipicamente, il 60% delle emissioni in atmosfera è originato dai processi di produzione dell'energia. Fonti emissive minori, relativamente agli stessi inquinanti, sono le unità di recupero dello zolfo, le torce e la rigenerazione dei catalizzatori. Le maggiori fonti di perdite e/o fuggitive di composti organici volatili (VOC, Volatile Organic Compounds) sono lo stoccaggio, il caricamento e la manipolazione dei prodotti, le operazioni di separazione olio/acqua (impianto di trattamento delle acque di scarico) oltre che le perdite di flange, valvole, tenute e drenaggi. Altre sostanze emesse in atmosfera in minore entità sono il solfuro di idrogeno (H₂S), l'ammoniaca

(NH₃), gli inquinanti tossici e pericolosi come i BTEX (Benzene, Toluene, Etilbenzene, Xilene), il solfuro di carbonio (CS₂), il fluoruro di idrogeno (HF) e i metalli (per esempio, Ni, V) presenti nel particolato.

Per la gestione delle emissioni in atmosfera uno strumento di regolamentazione adottato in vari paesi dell'Unione Europea è il cosiddetto approccio di 'bolla', generalmente applicato alle emissioni in atmosfera di SO_x ed esteso, spesso, anche alle emissioni di NO_x, polveri (metalli in esse presenti) e CO. L'approccio di bolla considera la raffineria come un singolo insieme e, pertanto, il controllo di conformità ai limiti di emissione fissati dalla legislazione non è basato sulle emissioni del singolo impianto, ma su quelle della raffineria nella sua globalità, tenendo conto delle composizioni e delle portate associate ai flussi di tutte le sorgenti di emissione incluse nella 'bolla'. L'applicazione di questo approccio trova la sua motivazione in considerazioni tecniche, economiche e ambientali. La giustificazione tecnica deriva dalla complessità degli impianti e dall'integrazione dei processi: il numero elevato dei punti di emissione, le interrelazioni tecniche ed economiche tra tipo di carica, tipi di lavorazione e le variazioni in differenti condizioni operative in relazione alle tipologie, alle quantità e alle caratteristiche dei vari prodotti. Dal punto di vista economico l'approccio di bolla consente alle raffinerie di utilizzare in maniera flessibile, nei diversi impianti e in differenti momenti, i combustibili prodotti nel proprio ciclo interno di lavorazione. Ciò permette di: individuare la più efficiente ed economica soluzione per ridurre le emissioni; adattarsi al mercato, alla disponibilità dei greggi e alla variabilità della domanda/offerta dei prodotti petroliferi; operare efficacemente in un contesto competitivo.

Per una corretta ed efficace applicazione dell'approccio di bolla i livelli delle emissioni devono essere definiti in maniera trasparente e chiaramente quantificabile. In generale, le emissioni da camino derivano dalla combustione di olio e/o di gas combustibili nei forni degli impianti di processo della raffineria. L'utilizzo dei due diversi combustibili comporta una diversificazione su qualità e quantità degli inquinanti emessi nei fumi, in particolare in relazione al contenuto di zolfo.

Gestione globale delle emissioni di SO_x

Lo zolfo è un componente intrinsecamente presente nei greggi introdotti e lavorati in raffineria. Tutto lo zolfo che entra in raffineria con il greggio può uscirne, nel rispetto del bilancio materiale, sotto forma di: zolfo contenuto nei prodotti finiti; zolfo recuperato all'interno della raffineria nell'apposito impianto di recupero (impianto Claus) o in eventuali altri impianti di abbattimento; SO_x nelle emissioni atmosferiche generate dagli impianti di combustione (forni di processo, caldaie per la produzione di vapore, turbine a gas/liquidi, ecc.) da

alcune unità di processo (FCCU, Fluidized Catalytic Cracker Unit; coking, ecc.), dall'incenerimento di gas residui contenenti H₂S non totalmente recuperato negli impianti di recupero zolfo (Claus, Tail Gas Clean Up) o da incenerimento di altri gas residui contenenti H₂S.

Il problema della riduzione dello zolfo viene quindi studiato e affrontato sempre in maniera integrata tenendo conto simultaneamente di tutti i possibili impatti, limitazioni e implicazioni sugli approvvigionamenti di greggio, sulle specifiche dei prodotti e sul loro mercato, sui benefici ambientali ottenibili, sulle capacità di recupero interno dello zolfo e sugli investimenti/costi connessi a tali operazioni. Il quantitativo totale di zolfo in ingresso in raffineria dipende dal contenuto e dal volume di zolfo nel greggio acquistato (tipo di greggio). L'approccio di bolla facilita la gestione ottimale dello zolfo poiché permette di effettuare le riduzioni e il controllo delle emissioni, utilizzando e selezionando tra le diverse opzioni quelle operativamente e tecnicamente più efficaci e a costi incrementali più sostenibili in ogni singola raffineria e in ogni configurazione operativa.

Emissioni di SO_x da combustione

La formazione di SO_x è determinata esclusivamente dal contenuto di zolfo nel combustibile, sia gas sia liquido, bruciato nei forni di processo e nelle caldaie per la produzione di vapore. Pertanto le alternative per la riduzione di SO_x sono la rimozione dello zolfo dai combustibili prima della loro combustione (utilizzo di combustibili a basso contenuto di zolfo) e il trattamento per la desolforazione dei fumi generati dalla combustione stessa. Al riguardo occorre considerare che l'opzione tecnica primaria è rappresentata dall'utilizzo di combustibili a basso contenuto di zolfo. Teoricamente bruciare al 100% gas desolforati (senza uso di combustibili liquidi) ridurrebbe a zero le emissioni di SO_x da combustione. In termini reali, tuttavia, le raffinerie già utilizzano tutto il gas disponibile, generato internamente nei vari processi di lavorazione, dopo averne ridotto al minimo il contenuto di H₂S tramite lavaggio (scrubbing) negli impianti di trattamento ad ammine. Queste unità di trattamento hanno gradi di efficienza variabili: mediamente raggiungono concentrazioni di zolfo (al tenore di ossigeno del 3%) nel gas lavato di circa 300-700 mg/Nm³ e, in alcuni casi, 150 mg/Nm³ o inferiori qualora il gas venga utilizzato in turbine a gas (i nuovi impianti di trattamento possono ottenere 150 mg/Nm³ di H₂S come specifica di progetto, ma in pratica si conseguono valori più bassi; gli impianti esistenti, invece, possono essere modificati raggiungendo abbattimenti sino a 150-300 mg/Nm³). Questo livello di zolfo nel gas combustibile è, in ogni caso, significativamente più basso di quello contenuto in un distillato come per esempio gasolio, e 20-30 volte migliore di un olio combustibile convenzionale a basso tenore di zolfo (1%).

Il miglioramento dell'efficienza dei trattamenti con ammine o altri solventi per ottenere contenuti di zolfo anche inferiori a 100 ppmv può essere un'altra strada praticabile per ridurre le emissioni di SO_x . Si deve tuttavia tener conto che il H_2S rimosso dal trattamento deve essere inviato, per il recupero, all'impianto Claus (v. cap. 3.2) che spesso ha già tutta la sua capacità impegnata.

Attualmente nessuna raffineria ha una disponibilità di gas combustibile tale da soddisfare il 100% del proprio fabbisogno per la produzione di energia elettrica e calore: quindi per la rimanente parte del fabbisogno vengono utilizzati combustibili liquidi, come l'olio combustibile, contenenti zolfo. Una possibile alternativa è il gas naturale, ma si devono tenere presenti la disponibilità locale, i costi, la necessità di trovare soluzioni convenienti e gli acquirenti per l'olio combustibile (è fattibile solo in quelle raffinerie che hanno una sufficiente capacità di impianti di conversione per utilizzarne le eccedenze).

Emissioni di SO_x da impianti di desolfurazione dei fumi

La desolfurazione dei fumi (FGD, Flue Gas Desulphurization) è una tecnica, cosiddetta secondaria, mediante la quale gli SO_x vengono rimossi dai fumi di combustione o da altri gas di scarico. Gli SO_x nei fumi di scarico della raffineria potrebbero presentare livelli di concentrazione di 1.500-7.500 mg/Nm³, prima dei trattamenti. Spesso il processo FGD richiede la presenza di un assorbitore alcalino che catturi gli SO_x e li trasformi in un rifiuto solido o un fango.

Sono disponibili varie tecnologie FGD, con un ampio spettro di efficienza di rimozione di SO_x . L'immissione di additivi e l'assorbimento a secco sono processi di scrubbing che rimuovono SO_2 in base allo stesso principio dell'assorbimento a umido (reazione con un assorbitore a base di calcio): un mezzo assorbitore deidratato, generalmente calcare o calce idrata, viene immesso nella camera di combustione; il sottoprodotto è una miscela di solfiti, solfati e ceneri volatili per i quali non esistono utili applicazioni. L'immissione di additivi fornisce una rimozione moderata di SO_2 da cariche con basso contenuto di zolfo. Il processo di scrubbing con acqua di mare utilizza sali naturali contenuti nell'acqua marina per rimuovere gli SO_x . Lo scarico contiene ioni di solfato e di cloro, costituenti naturali dell'acqua marina. In altri processi gli SO_x vengono assorbiti dall'immissione a getto di ammoniaca in soluzione acquosa, producendo solfito di ammonio; il solfito è successivamente ossidato a solfato. La soluzione di sale di ammonio proveniente dalla sezione di scrubbing viene concentrata in un'unità di evaporazione e quindi granulata. Il prodotto finale è un fertilizzante potenzialmente commerciabile. Gli attuali processi di scrubber con calcare umido sono molto migliorati e risultano meno complessi rispetto alla

prima generazione. Generalmente, un impasto semiliquido a base di calcare/acqua è impiegato come assorbitore; la reazione con SO_x porta alla produzione di gesso idrato. Ricordiamo, infine, il processo SNOX, basato su reazioni catalitiche e realizzato in una raffineria in cui viene bruciata una miscela di combustibile e di coke ad alto tenore di zolfo, che presenta le più alte efficienze di rimozione e che ha il pregio di combinare la rimozione di SO_2 , NO_x e particolato.

Emissioni di SO_x da impianti di conversione

Nelle raffinerie ove sono presenti impianti di conversione, come per esempio l'impianto FCC o l'impianto di coking, può essere necessario ridurre le emissioni in atmosfera, soprattutto quando le condizioni ambientali o la qualità dell'aria circostante lo richiedono. In questi casi le diverse possibilità consistono nell'utilizzo di catalizzatori DeSO_x , nella desolfurazione della carica via hydrotreating o nella desolfurazione dei fumi.

Emissioni di SO_x da sistemi di recupero dello zolfo

Il processo di recupero dello zolfo viene applicato ai gas con un alto contenuto di H_2S che escono dalle unità di trattamento o lavaggio (impianti ad ammine) e, in molte raffinerie, dal *sour water stripper* (unità per lo stripping dell'acqua acida). L' H_2S viene convertito a zolfo elementare nell'impianto Claus, con rese che raggiungono il 99,9%; quello residuo, presente nei gas di scarico dopo la conversione, viene generalmente inviato alla postcombustione, con emissione di SO_x .

Gestione delle emissioni di NO_x

Gli NO_x si formano prevalentemente dalla reazione dell'azoto con l'ossigeno presenti nell'aria di combustione e, secondariamente, dall'ossidazione dei composti azotati presenti nei combustibili.

Le tecniche per ridurre le emissioni di NO_x si dividono in due categorie: tecniche primarie, consistenti nell'ottimizzazione della combustione per ridurre la formazione degli NO_x , e tecniche secondarie, consistenti nel trattamento dei fumi della combustione per abbattere gli NO_x prodotti. Generalmente nelle raffinerie la riduzione delle emissioni di NO_x viene perseguita con tecniche primarie, nelle quali il controllo e le modifiche della combustione riguardano principalmente la temperatura di fiamma e la concentrazione di ossigeno. La formazione di NO_x è infatti fortemente influenzata dalle caratteristiche costruttive dell'impianto di combustione stesso (caldaie o forni di processo), dal tipo di bruciatori installati e dal tipo di combustibile utilizzato (gas, liquido o solido). Con bruciatori *low NO_x* si possono ottenere riduzioni del 40-60% per i combustibili gassosi e del 30-50% per combustibili liquidi; con i bruciatori *ultra low NO_x* l'abbattimento può raggiungere il 60-70%.

Nella combustione, inoltre, vi è un legame diretto tra gli NO_x e le emissioni di particolato: la riduzione di NO_x , come detto, richiede un abbassamento della temperatura della fiamma e ciò determina un aumento del particolato. Per i bruciatori *low NO_x* a olio combustibile, così come per i bruciatori convenzionali, una riduzione ulteriore di temperatura produce, oltre al particolato, anche emissioni di CO.

Gestione delle emissioni di particolato e di CO

Le emissioni di particolato e di CO nei fumi da combustione (caldaie e forni) in raffineria risultano generalmente molto basse, a meno che non vengano bruciati combustibili liquidi molto pesanti e con alto contenuto di ceneri. In quest'ultimo caso, in considerazione della disponibilità di prodotti interni, la soluzione tecnica generalmente adottata è quella di un passaggio a combustibili più leggeri con un basso contenuto di ceneri; molto rara è l'installazione di filtri o di precipitatori elettrostatici. Il particolato e il CO vengono generalmente controllati ottimizzando il rapporto aria/combustibile, attraverso l'utilizzo di analizzatori di ossigeno installati sui camini: ciò consente di ottenere il massimo di efficienza energetica e il minimo di emissioni. Le prevedibili emissioni di CO, CO_2 e particolato sono variabili caso per caso, in funzione delle caratteristiche costruttive e operative degli impianti di combustione e dei relativi bruciatori. Le emissioni di metalli sono legate al tipo di greggio e ai processi di raffinazione utilizzati. Una riduzione dei metalli è possibile tramite il monitoraggio dei metalli contenuti nei combustibili liquidi e la scelta di combustibili liquidi a basso contenuto di metalli, nei casi in cui sia tecnicamente ed economicamente possibile.

Gestione delle emissioni fuggitive

Le emissioni fuggitive, costituite essenzialmente dal VOC, sono prodotte dall'evaporazione degli idrocarburi leggeri e derivano principalmente da: a) serbatoi di stoccaggio a tetto flottante; b) tenute di pompe per la movimentazione di prodotti leggeri; c) vasche a cielo aperto per il trattamento effluenti; d) operazioni di caricamento.

Alcuni esempi di strumenti utili per una corretta gestione della problematica delle emissioni fuggitive sono: metodi di stima delle emissioni, strumentazione specifica per il monitoraggio delle emissioni, modifica o sostituzione di componenti impiantistici da cui si originano le perdite, implementazione di un adeguato programma di rilevamento e riparazione delle perdite, applicazione di tecniche per il recupero dei vapori durante le operazioni di carico/scarico di prodotti leggeri, valutazione della fattibilità della distruzione dei vapori tramite ossidazione termica o catalitica, bilanciamento dei vapori durante le operazioni di carico dei prodotti

volatili, caricamento di idrocarburi dal fondo dei serbatoi e autobotti.

Indicatori delle emissioni in atmosfera

Al fine di monitorare gli aspetti ambientali significativi delle emissioni in atmosfera, possono essere impiegati i seguenti indicatori di prestazione:

- **energy intensity index:** esprime il rapporto tra la 'risposta energetica' della raffineria e la 'risposta energetica' standard. Si basa su analisi di benchmarking, ovvero sul confronto a livello internazionale delle prestazioni del settore della raffinazione, ed è correlato alle prestazioni della raffineria in termini di qualità dei prodotti finiti, grado di conversione del greggio in prodotti finiti pregiati, efficienza di combustione nei forni degli impianti di raffinazione, utilizzo dei combustibili;
- **indice di recupero COGE (COGenerazione):** si basa sull'utilizzo del sistema di cogenerazione, costituito da una turbina a gas alimentata con gas residuo di raffinazione e da un generatore di vapore a recupero; appositamente concepito per la produzione combinata di energia elettrica e vapore, consente di ridurre il consumo di combustibili rispetto a una generazione tradizionale di vapore;
- **indice di conformità emissioni:** esprime la qualità in percentuale delle emissioni complessive convogliate dai camini della raffineria rispetto ai limiti di legge vigenti;
- **indice di emissione per combustibile:** esprime la quantità di inquinanti emessi per tep di combustibile consumato (considerato il consumo complessivo aggregato di olio e gas combustibili di raffineria);
- **indice di conformità emissioni COGE:** esprime la qualità in percentuale delle emissioni da COGE rispetto ai limiti previsti dalla legge;
- **indice di qualità dell'aria della zona industriale:** esprime in percentuale la concentrazione massima degli inquinanti, nella zona industriale circostante la raffineria, rispetto ai limiti previsti dalla legislazione vigente.

9.2.4 Gestione degli scarichi idrici

In assenza di trattamenti, le raffinerie potrebbero essere fra le maggiori artefici della contaminazione dell'acqua superficiale e di falda, poiché le acque di scarico possono essere fortemente inquinate dato l'elevato numero di sorgenti di contaminazione con cui vengono a contatto durante i processi di raffinazione. In particolare, le acque di processo, il vapore e le acque di lavaggio vengono in contatto con i fluidi di processo e quindi contengono, oltre a idrocarburi, H_2S e NH_3 . Analogamente le acque di raffreddamento, sebbene teoricamente non

siano in contatto con i fluidi di processo, possono contenere inquinanti in concentrazioni che, seppur basse, sono in ogni caso tali da causare un problema ambientale. Anche le acque meteoriche di dilavamento delle aree produttive contengono idrocarburi e devono quindi essere trattate prima dello scarico.

Gli inquinanti presenti nelle acque di scarico derivano principalmente da: unità di distillazione; visbreaking; trattamenti con idrogeno; cracking catalitico; hydrocracking; unità di servizio. Anche le acque di scarico provenienti dalle operazioni di svuotamento di una raffineria (blowdown) possono essere contaminate da gas disciolti, di cui alcuni tossici con conseguente possibile generazione di cattivi odori, da solidi sospesi e da idrocarburi. La raffineria è pertanto dotata di un idoneo impianto di depurazione delle acque di scarico (TE, Trattamento Effluenti). In generale, il TE di una raffineria riceve acque principalmente da:

- drenaggi di acqua industriale (dal sistema di demineralizzazione delle acque delle caldaie, dagli spurghi del circuito di raffreddamento delle macchine, dalle pulizie industriali), il cui flusso è convogliato nella rete fognaria di raffineria ed è caratterizzato dalla potenziale presenza di oli minerali;
- rete condense acide di vapore provenienti dagli impianti di processo di raffineria e pretrattate dagli impianti di *soil water stripper*, caratterizzate tipicamente dalla presenza di ammoniaca;
- rete condense di vapore non recuperate, non inquinate in quanto non entrano in contatto con il processo (vapore di spinta delle turbomacchine, vapore di riscaldamento dei ribollitori, linee di movimentazione, serbatoi di stoccaggio e strumentazione);
- rete antincendio (collaudi idraulici, attrezzature ed esercitazioni);
- acqua potabile e afflussi meteorici.

Quasi tutte le raffinerie conducono processi di distillazione in corrente di vapore, con conseguente produzione di acque acide caratterizzate da elevate concentrazioni di ammoniaca, idrogeno solforato e idrocarburi. Queste acque devono essere sottoposte a stripping prima di essere avviate all'impianto di depurazione, dove spesso è prevista anche un'ideale sezione per il trattamento delle acque di zavorra delle petroliere. L'impianto di depurazione si articola in una successione di trattamenti che si possono suddividere in: meccanici, biologici e chimico-fisici. I trattamenti meccanici (grigliatura, sedimentazione, flottazione, centrifugazione, filtrazione) rimuovono le sostanze in sospensione e i materiali galleggianti (oli, grassi, schiume); particolare importanza hanno i separatori per gravità acqua/olio. Per aumentare l'efficacia della deoleazione possono essere previsti trattamenti aggiuntivi quali la filtrazione e, soprattutto, la flottazione con aria disciolta in presenza di agenti chimici flocculanti. I trattamenti

biologici rimuovono le sostanze organiche biodegradabili tramite processi generalmente aerobici. Per via biologica è possibile rimuovere anche l'azoto, tramite ossidazione biologica dell'azoto ammoniacale (nitrificazione) seguita da riduzione biochimica dei composti dell'azoto ossidato in azoto gassoso (denitrificazione). I microrganismi che operano nei reattori biologici di depurazione possono presentarsi sotto forma di bioflocchi sospesi dentro le acque da trattare (processi a fanghi attivati) o essere adesi, in forma di film biologico, su superfici inerti (filtri percolati, biodischi, biofiltri sommersi). Fra i principali trattamenti chimico-fisici si ricordano l'adsorbimento su carboni attivi, la neutralizzazione, l'ossidazione chimica, la riduzione chimica, lo scambio ionico, le operazioni con membrane. I fanghi provenienti dal TE di una raffineria devono essere sottoposti in genere a vari trattamenti (disidratazione, stabilizzazione per via biologica o chimica, essiccamento, incenerimento) prima del loro smaltimento finale.

Per quanto riguarda gli aspetti legati al consumo e al trattamento dell'acqua, le raffinerie adottano un sistema integrato di gestione delle acque, come parte del più generale sistema di gestione ambientale, con i seguenti obiettivi:

- riutilizzazione dell'acqua all'interno dei processi, minimizzazione del consumo di acqua fresca aumentando il riciclo della stessa, applicazione di tecniche per il riutilizzo dell'acqua reflua trattata ove tecnicamente ed economicamente possibile;
- riduzione dell'inquinamento delle acque provenienti dalle singole unità;
- separazione del trattamento di particolari correnti critiche (per esempio, acque ricche di composti aromatici) prima del loro invio all'impianto di trattamento delle acque reflue, per evitare la miscelazione di flussi particolarmente inquinati e consentire il recupero di prodotto;
- analisi integrata delle possibilità di ottimizzazione della rete acqua e delle diverse utenze, finalizzata alla riduzione dei consumi;
- applicazione di tecniche per ridurre la quantità di acqua reflua generata in ogni singolo processo, attività o unità produttiva;
- raccolta delle acque di dilavamento delle aree inquinate e invio delle stesse all'impianto di trattamento;
- ottimizzazione dell'impianto di trattamento delle acque reflue.

In particolare, in relazione all'approvvigionamento della risorsa idrica, l'analisi ambientale dovrebbe prendere in considerazione: il prelievo di acqua da fiume o da mare per l'uso industriale e per il raffreddamento degli impianti; l'utilizzo di acqua potabile, prelevata da acquedotto; il riutilizzo e il recupero delle acque da trattamento per usi interni (antincendio, desalinazione).

Al fine di monitorare gli aspetti ambientali correlati all'utilizzo della risorsa idrica, possono risultare utili i seguenti indicatori di prestazione:

- indice di recupero acque: esprime la percentuale di riutilizzo per uso industriale di acque reflue trattate, con la conseguente riduzione del prelievo di risorsa idrica da acquedotto;
- indice di prelievo acqua di mare: esprime la quantità in m³ di acqua di mare prelevata per raffreddamento, sul totale lavorato espresso in tonnellate annue.

Per quanto riguarda invece la gestione degli scarichi idrici, gli aspetti ambientali significativi riguardano: gli afflussi o carichi al TE (in condizioni anomale o di emergenza) da impianti e/o aree di raffineria, gli scarichi di reflui in corpi idrici superficiali dalle linee dell'impianto TE (biologico e chimico fisico), l'eventuale scarico in mare delle acque di raffreddamento. Per monitorare gli aspetti ambientali significativi della raffineria correlati alla gestione degli scarichi idrici, è utile come indicatore di prestazione l'*indice di conformità scarichi* che, riferito a un particolare parametro di qualità degli scarichi, è pari al rapporto, espresso in percentuale, tra il valore di tale parametro nello scarico considerato e il limite di legge (per esempio, se il limite di legge è una concentrazione di 100 ppm e il valore nello scarico è di 20 ppm, l'indice di conformità è pari al 20%). Più basso è l'indice di conformità, migliore è il trattamento degli scarichi.

9.2.5 Gestione dei rifiuti

La contaminazione dei suoli costituisce generalmente per una raffineria un problema inferiore rispetto a quello riguardante la contaminazione dell'aria e dell'acqua. Soprattutto in passato i processi di raffinazione possono aver portato a perdite sui terreni che ora necessitano di bonifica. L'inquinamento, per lo più dovuto a rifiuti pericolosi (la produzione di rifiuti di una raffineria è stimata in 0,01-2 kg/t di greggio trattato, l'80% dei quali è da considerare pericoloso; EIPPCB, 2003), catalizzatori esausti, polveri di carbone, fondami di serbatoi e fanghi provenienti dai processi di trattamento, può avvenire a causa di perdite, incidenti e fuoriuscite e durante il trasporto. Le attività di raffineria che possono generare rifiuti sono numerose, in particolare in seguito a: *a*) interventi di manutenzione su impianti e serbatoi; *b*) trattamento delle acque di scarico (con conseguente produzione di fanghi destinati allo smaltimento); *c*) demolizione di impianti e strutture edili obsoleti; *d*) fermo degli impianti e svuotamento dei reattori (per le sostituzioni dei catalizzatori esausti).

La politica di gestione dei rifiuti della raffineria deve essere volta a proteggere l'ambiente, minimizzando l'impatto delle proprie attività e dei prodotti e massimizzando il riciclo e l'idoneo smaltimento dei rifiuti. A tale

scopo, si deve effettuare la raccolta differenziata dei rifiuti speciali prodotti nei vari reparti o aree della raffineria, per facilitarne recupero, riutilizzo o riciclaggio all'esterno. Le principali categorie merceologiche di rifiuti raccolte in maniera differenziata in raffineria sono: *a*) materiale inerte non imbrattato da idrocarburi (stracci, gomma, materiale isolante, ecc.); *b*) fanghi oleosi, fondami, scarti provenienti da pulizie e da bonifiche di impianti e/o serbatoi; *c*) terreno di risulta da scavi, dragaggi e demolizioni (inquinato o non inquinato); *d*) fanghi da trattamento effluenti (preventivamente centrifugati prima dell'invio in discarica); *e*) vetro; *f*) carta e cartone; *g*) coibentazioni contaminate da amianto, materiali amiantiferi, lana di roccia; *h*) catalizzatori e riempimenti di reattori esausti; *i*) batterie esauste; *l*) oli esausti; *m*) rifiuti mercuriali e ferrosi, scarti di cavi elettrici, rottami di ottone.

Le procedure che possono essere adottate per una corretta gestione dei rifiuti sono:

- l'adozione, come parte integrante del più ampio sistema di gestione ambientale, di un sistema di gestione impostato sull'obiettivo di ridurre la produzione di rifiuti e di prevenire la contaminazione dei suoli;
- l'ottimizzazione del prelievo, della cernita e del raggruppamento dei rifiuti;
- la riduzione, durante il normale esercizio, della generazione di fondami di serbatoi di greggio e di prodotti pesanti;
- la riduzione della produzione di rifiuti durante le operazioni di manutenzione o fuori esercizio dei serbatoi di greggio e di prodotti pesanti;
- la riduzione dei volumi dei fanghi prodotti realizzata attraverso il dewatering e il deoling tramite centrifugazione, l'impiego di filtri a pressa, filtri a pressione, filtri rotanti sottovuoto e centrifughe a dischi (spesso tali operazioni vengono effettuate con attrezzature fisse o mobili fornite da ditte specializzate);
- l'impiego di sistemi di campionamento a circuito chiuso per evitare dispersioni del prodotto da campionare;
- l'adozione di sistemi e procedure di drenaggio, tramite apparecchiature, contenitori e serbatoi dedicati, per massimizzare la separazione di olio e acqua, riducendo l'invio di olio nella rete fognaria;
- l'impiego di procedure e tecniche per identificare e controllare la causa di un'eventuale presenza anomala di olio nei sistemi di trattamento delle acque reflue;
- l'attuazione di procedure per individuare tempestivamente eventuali perdite dalle tubazioni, dai serbatoi e dalle fognature;
- la corretta gestione dei catalizzatori per assicurare il ciclo ottimale di esercizio, prevenendo disattivazioni anticipate con conseguente produzione di rifiuti, e la verifica della possibilità di riutilizzo del catalizzatore esausto;

- l'ottimizzazione dei processi di lavorazione negli impianti per ridurre la produzione di prodotti fuori norma e di rifiuti da riciclare;
- l'ottimizzazione e il controllo dell'uso degli oli lubrificanti nelle macchine per ridurre la necessità e la frequenza del ricambio con produzione di rifiuti;
- l'esecuzione delle operazioni di pulizia, lavaggio e assemblaggio delle attrezzature solo in aree costruite e dedicate allo scopo;
- l'ottimizzazione dell'utilizzo della soda impiegata nei vari processi di trattamento dei prodotti (aumentandone il riciclo), per assicurarsi che sia completamente esausta (e non più adeguata alle esigenze di processo) prima di essere considerata un rifiuto;
- il trattamento di filtri ad argilla e sabbia e di catalizzatori con vapore prima dello smaltimento;
- la definizione e l'utilizzazione di procedure per ridurre l'ingresso di particelle solide nella rete fognaria;
- la segregazione, ove possibile, delle acque effluenti di processo dalle acque piovane;
- l'esecuzione di un'analisi di rischio ambientale per identificare e prevenire i casi ove possono verificarsi eventi incidentali di sversamento dei prodotti; in funzione dei risultati dell'analisi di rischio, e in maniera selettiva, la preparazione di un calendario degli eventuali interventi e delle azioni correttive;
- la minimizzazione delle tubazioni interrato soprattutto per le nuove costruzioni (ciò potrebbe risultare raramente applicabile agli impianti esistenti);
- l'installazione di una doppia parete per i serbatoi interrati;
- l'esecuzione di procedure per l'ispezione meccanica, il monitoraggio delle corrosioni, la riparazione e la sostituzione di tubazioni deteriorate e di fondi di serbatoi, e l'installazione di protezioni catodiche.

Per monitorare gli aspetti ambientali significativi correlati alla gestione dei rifiuti è utile ricorrere all'indice di recupero rifiuti, pari alla percentuale di rifiuti inviati a recupero rispetto al totale prodotto.

9.2.6 Gestione delle materie prime, dei prodotti finiti e dell'energia

Molti prodotti petroliferi destinati a uso commerciale sono classificati come 'pericolosi' per il trasporto via terra su strada o ferrovia (per esempio GPL, benzine, cherosene, gasoli e olio combustibile). In relazione alla gestione delle materie prime e dei prodotti finiti, gli aspetti che possono avere importanti ripercussioni ambientali negative o positive sono: *a*) la movimentazione esterna via mare e via terra (con autobotti e carri cisterna) di materie prime, additivi, sostanze chimiche e prodotti finiti; *b*) la presenza (e l'eventuale rilascio in condizioni di

emergenza) di sostanze pericolose o infiammabili allo stato liquido, stoccate in serbatoi dedicati; *c*) il recupero di materie prime quali condensa, slop e zolfo liquido nel corso del processo di raffinazione; *d*) la realizzazione di prodotti considerati ecologici, in quanto caratterizzati da un contenuto minimo di sostanze inquinanti, quali gasolio a basso tenore di zolfo e benzina a basso contenuto di benzene e aromatici.

Per monitorare gli aspetti ambientali significativi di una raffineria correlati alla gestione delle materie prime e dei prodotti finiti, sono spesso adottati i seguenti indicatori di prestazione: l'indice di recupero delle materie prime, pari alla percentuale di perdite (acqua da materie prime, emissioni diffuse, torcia a gas, fanghi da trattamento effluenti, fondami serbatoi) sul bilancio globale della raffineria, calcolato mensilmente in funzione delle entrate e delle uscite della raffineria; l'indice di conversione di H₂S a zolfo, pari alla percentuale di conversione dell'impianto Claus; l'indice di recupero dello zolfo, che esprime il rendimento delle attività di recupero zolfo, calcolato annualmente in funzione della quantità di zolfo nelle materie prime in ingresso, sui prodotti in uscita e l'efficienza di recupero dell'impianto Claus.

Il miglioramento dell'efficienza energetica nei vari processi riduce il consumo di combustibili con effetto diretto sulla riduzione di tutte le emissioni in atmosfera. Fra le BAT finalizzate al miglioramento dell'efficienza energetica sono comprese:

- la gestione ottimale delle operazioni di combustione, il ricorso a campagne analitiche e di controllo periodiche per il miglioramento della combustione, l'adozione di un sistema di gestione dell'energia come parte del sistema di gestione ambientale;
- l'ottimizzazione del recupero di calore, che si ottiene studiando e attuando la massimizzazione del recupero del calore dei flussi caldi all'interno di un singolo impianto o tramite integrazioni termiche tra i vari impianti. A questo scopo, negli ultimi anni, sono stati compiuti progressi notevoli progettando i sistemi in maniera tale da bilanciare, in via ottimale, gli investimenti richiesti per l'integrazione termica con i risparmi ottenuti dal recupero di calore. In particolare il metodo noto come *pinch analysis* (Linhoff e Flower, 1978; Smith, 2000) risulta essere un valido strumento per tali scopi. Qualora possibile risulta utile, dal punto di vista del risparmio energetico, il recupero di calore dai prodotti provenienti dall'unità di distillazione, inviandoli caldi direttamente in carica alle altre unità di processo a valle della distillazione stessa. Ciò risulta ovviamente più efficace che raffreddare prima i prodotti per lo stoccaggio e successivamente inviarli in carica alle altre unità di processo. È altresì evidente che ogni azione di risparmio energetico determinerà anche un impatto positivo sull'ambiente, perché riducendo il carico termico

al forno si riducono contemporaneamente anche le emissioni;

- la valutazione della fattibilità dell'applicazione di efficienti tecniche di produzione di energia come utilizzo di turbine a gas con caldaie a recupero di calore, preriscaldamento dell'aria di combustione, attuazione di impianti a ciclo combinato di generazione/cogenerazione di potenza, sostituzione delle caldaie e dei forni inefficienti con altri efficientemente progettati e funzionanti. Per questi interventi si dovrebbero esaminare: la fattibilità tecnica nell'ambito della configurazione operativa e produttiva della raffineria, le dimensioni delle nuove attrezzature e gli spazi necessari alla loro installazione, la durata restante dell'investimento, l'effettivo aumento di efficienza energetica e la corrispondente riduzione di emissioni ottenibile, in modo da valutare i costi e i reali benefici ambientali;
- l'ottimizzazione del trasferimento di calore e del recupero termico nel treno di scambiatori, per il preriscaldamento del greggio, anche mediante l'utilizzazione di specifici prodotti 'antisporcamento' negli scambiatori, nei forni e nelle caldaie. In molti casi, questi prodotti producono anche un allungamento del ciclo operativo degli scambiatori, prevenendo depositi e otturazione dei tubi degli scambiatori, riducendo le perdite di carico e pressione e migliorando allo stesso tempo il fattore di servizio dei vari scambiatori;
- la riutilizzazione dell'acqua di condensa;
- l'utilizzazione della torcia solo durante le operazioni di avviamento e fermata e in situazioni di emergenza;
- l'ottimizzazione delle operazioni del forno, e quindi dell'efficienza di combustione, attraverso un controllo tecnicamente avanzato delle diverse variabili operative (come il rapporto aria/combustibile). Il monitoraggio continuo della temperatura e dell'ossigeno nei fumi è da considerarsi la BAT per la combustione: i forni e le caldaie possono infatti raggiungere tipicamente efficienze termiche superiori all'85%; qualora fosse applicato il preriscaldamento dell'aria di combustione e/o la temperatura di uscita dei fumi fosse mantenuta a un livello prossimo a quella del punto di inizio condensazione, l'efficienza termica potrebbe raggiungere livelli del 90-93%.

9.2.7 Monitoraggio

Data la complessità delle raffinerie in termini sia di impianti sia di prodotti utilizzati, è elemento essenziale per una corretta gestione ambientale l'attuazione di un adeguato sistema di monitoraggio per il controllo delle emissioni. Le singole raffinerie pertanto utilizzano, in

relazione alla specificità dei propri sistemi di gestione, particolari procedure di determinazione, gestione, controllo e documentazione dei dati sulle emissioni.

Il monitoraggio delle operazioni e delle emissioni prodotte è un'attività fondamentale per controllare le operazioni delle singole unità, le emissioni prodotte e i risultati ottenuti e compiere le eventuali azioni correttive, per assicurare il rispetto dei limiti di legge e la conformità con audit e verifiche ambientali, per selezionare o progettare tecniche che migliorino le prestazioni ambientali. Un sistema di monitoraggio deve quindi fornire risultati accurati e validi in quanto tali informazioni sono la base per prendere le corrette decisioni operative e tecniche, evitando soluzioni errate o non adeguate. Il monitoraggio dovrebbe essere effettuato in particolare durante le attività iniziali di avviamento degli impianti, durante le normali operazioni e durante le fermate o in condizioni anomale.

Dal punto di vista della metodologia adottata, il monitoraggio utilizzabile in una raffineria può essere: *a*) strumentale diretto e continuo del parametro d'interesse, tramite analizzatori installati sui camini attraverso campionamento e analisi in linea (l'utilizzo di questa tecnica è indicato nei casi in cui vi siano alti flussi volumetrici associati a elevate variazioni delle concentrazioni dei contaminanti presenti); *b*) indiretto tramite la correlazione tra alcuni parametri chimico-fisici di processo controllati continuamente e le emissioni a essi correlate (anche questa tecnica viene diffusamente adottata nei casi di flussi volumetrici, alti o bassi, associati a variabilità delle concentrazioni dei contaminanti); *c*) strumentale diretto di tipo discontinuo, che si effettua normalmente tramite misure periodiche su ridotta base temporale (per esempio, analisi di laboratorio su campioni prelevati ai camini), per verifiche saltuarie di emissioni poco variabili; *d*) indiretto basato sull'utilizzo di fattori di emissione (è una forma di controllo indiretto spesso usata *ex post* per tecniche di valutazione a consuntivo).

Ognuno di questi sistemi comporta vantaggi e svantaggi tecnici, gestionali e di costo e quindi viene adottato di volta in volta per soddisfare uno specifico caso o situazione impiantistica e tenendo conto del reale rischio ambientale nel territorio, conseguente all'emissione dello specifico contaminante. Il monitoraggio continuo non è sempre e necessariamente più attendibile e più accurato delle altre tecniche. Infatti vi sono molteplici fattori, condizioni e situazioni impiantistiche di installazione e di gestione che influenzano e rendono particolarmente delicato l'uso degli analizzatori in continuo, i quali richiedono costante manutenzione specialistica, calibrazione, pulizia e validazione. Negli stabilimenti con molteplici unità, come le raffinerie, viene frequentemente adottato un sistema di monitoraggio basato sulla combinazione delle tecniche sopraindicate, di cui si dà una breve descrizione.

Monitoraggio in continuo. È tipicamente adottato per quelle unità in cui la notevole entità degli effluenti gassosi (fumi) e le conseguenti emissioni fluttuano notevolmente in seguito a variazioni, poco prevedibili, qualitative e quantitative nei combustibili utilizzati o nella carica. Un esempio di applicazione è quello per la misura delle concentrazioni di SO_x, NO_x e polveri negli impianti di combustione con potenza termica nominale superiore a 300 MW. Il monitoraggio in continuo può anche essere preso in considerazione, in alternativa al monitoraggio indiretto tramite correlazione, per l'unità FCCU o per l'impianto Claus, che pure rispondono al suddetto criterio generale.

Monitoraggio indiretto. Si basa sulla misurazione strumentale in continuo di uno o più parametri chimico-fisici di processo al quale, o ai quali, è correlabile, con le necessarie ripetitività, accuratezza e precisione, il valore del parametro che si intende controllare. In una unità di processo, infatti, vengono generalmente monitorati una serie di parametri come temperatura, pressione, portate dei fumi, densità e composizione dei prodotti e dei flussi. Questi dati, insieme a quelli sulla composizione e sulla qualità dei combustibili utilizzati, si correlano bene con le concentrazioni e i quantitativi dei contaminanti emessi. Il monitoraggio indiretto, qualora venga utilizzato un software accurato, attendibile, appropriato alla specifica condizione di impianto e convalidato da periodici dati e verifiche di impianto, risulta avere un grado di accuratezza confrontabile con quello del monitoraggio continuo. Inoltre, presenta anche dei benefici come quello di non comportare i problemi del fuori servizio degli analizzatori, di non essere influenzato dallo sporcamento degli stessi, di non richiedere frequenti calibrizioni e manutenzioni. Ovviamente l'utilizzo del sistema indiretto risulta particolarmente utile e appropriato quando viene applicato a quelle unità di processo nelle quali i dati raccolti sono adeguati e accurati. Una valida applicazione del sistema indiretto è quella di monitorare le emissioni dei fumi dai camini degli impianti di combustione correlandole alla qualità e alla quantità del combustibile bruciato. Per esempio, il contenuto di zolfo nel combustibile (che è facilmente ottenibile con analisi di laboratorio con una buona accuratezza) e la quantità del combustibile bruciato sono indicatori delle emissioni totali di SO_x accurati almeno quanto ogni altro sistema di monitoraggio in continuo.

Monitoraggio strumentale di tipo discontinuo. È utilizzato per verifiche saltuarie di emissioni sostanzialmente poco variabili, di entità tale da contribuire solo marginalmente alla emissione dell'intero impianto e da non produrre significativi effetti ambientali locali o, infine, di entità talmente piccole che sono più attendibili le

misure ottenute tramite campagne *ad hoc* basate su accurati campionamenti e analisi di laboratorio effettuate da personale specializzato.

Monitoraggio indiretto basato su fattori di emissione. È anche possibile l'utilizzo di fattori di emissione, qualora convalidati da campagne di misure non in continuo e concordati con l'autorità competente. In questo caso i quantitativi di contaminanti vengono determinati moltiplicando la concentrazione del contaminante per il volume dei fumi, il quale è a sua volta calcolato tramite la tipica formula CORINAIR (COoRdinated INformation AIR; EMEP/CORINAIR, 2002) o derivato da tabelle appropriate.

Bibliografia generale

- COMMISSIONE INTERMINISTERIALE MIGLIORI TECNOLOGIE DISPONIBILI (2004) *Decreto legislativo 372/99 (art. 3, comma 2). Elementi per l'emanazione delle linee guida per l'identificazione delle migliori tecniche disponibili. Categoria IPPC 1.2. Raffinerie di petrolio e gas.*
- CONCAWE (Conservation of Clean Air and Water in Europe) (1999) *Best available techniques to reduce emissions from refineries*, CONCAWE, Document 99/01.
- EPA (United States Environmental Protection Agency) (1995) *EPA Office of compliance sector notebook project. Profile of the petroleum refining industry*, Washington (D.C.), EPA/310-R95-013.
- RAFFINERIA DI VENEZIA (2003) *Dichiarazione ambientale 2003. Regolamento CE 761/2001 (EMAS)*, Mestre, Stamperia Cetid.
- UNIONE PETROLIFERA (2004) *Relazione annuale 2004*, Roma, UP.

Bibliografia citata

- CONCAWE (Conservation of Clean Air and Water in Europe) (2004) *Trends in oil discharged with aqueous effluents from oil refineries in Europe. 2000 survey*, CONCAWE, Report 4/04.
- EIPPCB (European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau) (2003) *Reference document on best available techniques for mineral oil and gas refineries.*
- EMEP/CORINAIR (2002) *Atmospheric emission inventory guidebook.*
- KUZNETS S. (1955) *Economic growth and income inequality*, «American Economic Review», 45, 1-28.
- LINHOFF B., FLOWER J.R. (1978) *Synthesis of heat exchanger networks*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 24, 633-654.
- SMITH R. (2000) *State of the art in process integration*, «Applied Thermal Engineering», 20, 1337-1345.

GIUSEPPE IORIO
Eni-HSE
Roma, Italia

