



Raffineria di Taranto
Strada Statale Jonica 106
74123 Taranto
Fax +39 099 4700471
Tel. +39 099 4782.111
eni.com

Prot. RAFTA/DIR/RP/ 125
Taranto 13/04/2016

Spett.le

**Ministero dell'Ambiente e della Tutela del
Territorio e del Mare**

Direzione Generale per le Valutazioni e le
Autorizzazioni Ambientali
Via C. Colombo, 44
00147 ROMA (RM)
dgsalvanguardia.ambientale@pec.minambiente.it
aia@pec.minambiente.it

e p.c. ISPRA

Via V. Brancati, 48
00144 ROMA (RM)
protocollo.ispra@ispra.legalmail.it

Commissione Istruttoria IPPC

Via V. Brancati, 60
00144 ROMA (RM)
armando.brath@unibo.it
roberta.nigro@isprambiente.it

**Oggetto: Eni S.p.A. Raffineria di Taranto - Richiesta integrazioni
procedimenti n. ID 42/885 e ID 42/1047.
Riscontro alla comunicazione del MATTM prot. DVA-U-0007101
del 15/03/2016.**

Con riferimento alla comunicazione del MATTM in oggetto, si trasmette in allegato
alla presente la documentazione tecnica di riscontro alle richieste di integrazioni di
cui agli Allegati B.1 e B.2 relativi ai procedimenti di modifica sostanziale dell'AIA n.
ID 42/885 e di riesame n. ID 42/1047.

Rimanendo a disposizione per eventuali chiarimenti, si porgono

Distinti Saluti

eni spa

Refining & Marketing and Chemicals

Raffineria di Taranto
Il Direttore

Dott. Remo Pasquali



Raffineria
di Taranto

Pagina 1 di 1



eni spa

Capitale sociale Euro 4.005.358.876,00 i.v.
Registro Imprese di Roma, Codice Fiscale 00484960588
Part. IVA 00905811006, R.E.A. Roma n. 756453
Sede legale:
Piazzale Enrico Mattei, 1 - 00144 Roma
Sedi secondarie:
Via Emilia, 1 - Piazza Ezio Vanoni, 1
20097 San Donato Milanese (MI)



**NOTA TECNICA DI RISCONTRO ALLA
COMUNICAZIONE MATTM PROT. N. DVA-7101 DEL 15 MAR 2016**

1. PREMESSA

Il presente documento è stato redatto al fine di fornire puntuale riscontro a quanto richiesto con comunicazione del Ministero dell'Ambiente e Tutela del Territorio e del Mare prot. DVA-U-0007101 del 15 MAR 2016 ricevuta tramite PEC in pari data e, nello specifico, a quanto riportato negli Allegati B.1 e B.2 al Verbale di riunione del 04 MAR 2016 acquisito agli atti della Commissione AIA-IPPC con prot. CIPPC 289/2016 del 08/03/2016.

Tutto ciò premesso, vengono di seguito puntualmente riportati i riscontri ai citati Allegati B.1 e B.2, e più precisamente alle richieste di integrazioni formulate dalla Commissione Istruttoria AIA-IPPC nell'ambito dei procedimenti di seguito elencati:

- ✓ *Procedimento di modifica sostanziale dell'AIA n. ID42/885;*
- ✓ *Procedimento di riesame n. ID42/1047.*

Procedimento n. ID 42/885 - Allegato B.1

La Commissione Istruttoria AIA-IPPC richiede al Gestore che vengano fornite le seguenti informazioni:

punto 1) *"il progetto definitivo, così come previsto dall'art. 5, comma 1, lettera g) del D. Lgs. 152/06 e s.m.i., ... (omissis)..."*

Riscontro

Con riferimento a tale richiesta, la Raffineria di Taranto nell'ambito dell'istanza di verifica di assoggettabilità a VIA, ha trasmesso il "Progetto Preliminare" giusta comunicazione prot. n. RAFTA/DIR/LA/83 del 16 MAR 2015. Tutto ciò premesso e in riscontro a quanto richiesto dal G.I., si riporta in Allegato 1 alla presente il dettaglio progettuale dell'interconnecting e servizi accessori (linee di collegamento/trasferimento e sistema di pompaggio), nonché la specifica



Raffineria
di Taranto





tecnica del nuovo sistema VRU/VCU.

punto 2) *"la documentazione attestante l'attuazione del progetto autorizzato dal provvedimento di AIA prot. DVA/2013/26976 del 22/11/2013 concernente la modifica dell'Unità di Recupero Vapori, inclusa l'entrata in esercizio del collegamento dell'URV alla rete di fuel gas di Raffineria".*

Riscontro

Con riferimento a tale richiesta, la documentazione attestante l'attuazione del progetto autorizzato dell'unità recupero vapori del terminale marittimo di Raffineria (Pontile) è stata trasmessa agli Enti Competenti nell'ambito dell'istanza di modifica non sostanziale del LUG 2012 (rif. prot. RAFTA/DIR/CG/141 del 11 LUG 2012) e successive integrazioni.

La messa in servizio della modifica, consistita nel collegamento dell'impianto URV alla rete Fuel Gas di Raffineria per l'invio dei vapori provenienti direttamente dalle cisterne delle navi e durante il carico delle stesse, è avvenuta alla fine dell'anno 2013, dopo cioè una fase preliminare di test funzionali del sistema stesso.

punto 3) *"la documentazione attestante l'attuazione di quanto previsto nel provvedimento di AIA prot. DVA/2013/26976 del 22/11/2013 ... (omissis) ...".*

Riscontro

Con riferimento alla richiesta di cui al punto 3), il punto di emissione - sfiato di emergenza - denominato "S6" in configurazione post-modifica non è stato finora attivato. Per tale motivazione, in accordo a quanto previsto nel PMC, non si è reso necessario effettuare agli Enti Preposti comunicazioni in merito.

punto 4) *"chiarimenti sulle condizioni determinanti fermate di impianti per esigenze operative che causano condizioni di indisponibilità della rete fuel gas e le registrazioni di dette fermate a partire dal 2013".*



Raffineria
di Taranto





Riscontro

Le condizioni di esercizio che determinano la messa in servizio del VRU attuale e del relativo punto di emissione S6 sono rappresentate dalle fermate impianti di Raffineria che utilizzano fuel gas.

Con riferimento alla richiesta di cui al punto 4) si evidenzia che, a partire dall'anno 2013, non si sono verificate condizioni di *fermate impianti per esigenze operative* tali da determinare indisponibilità della rete fuel gas e pertanto emissioni dal punto di emergenza S6 dell'impianto URV.

Nel corso dell'anno 2016, in relazione al programma di fermate impianti della Raffineria, si prevedono *fermate impianti per esigenze operative* tali da determinare l'attivazione del punto di emissione S6. Sarà cura del Gestore comunicare preventivamente agli Enti Preposti, in occasione delle citate fermate, anche quanto sopra descritto.

Pertanto, sulla base di ciò, e come già ampiamente descritto nell'ambito del procedimento di esclusione a VIA, il miglioramento tecnologico dell'attuale sistema di recupero vapori, se fosse già operativo avrebbe consentito una migliore performance ambientale determinando la minimizzazione delle emissioni di VOC descritta nella documentazione di progetto.

punto 5) *“documento che riporti il confronto tra i parametri di esercizio del dispositivo UCV, in termini di temperatura di combustione e tempi di residenza in coerenza con quanto riportato nel BREF Common Waste Water and Waste Gas Treatment del 2003 per i dispositivi di ossidazione termica”.*

Riscontro

Si osserva in premessa che non si ritiene pertinente/applicabile al caso in esame il riferimento ai parametri citati dal BREF common waste-water and waste gas treatment del 2003 per gli ossidatori termici (tempo di residenza e temperatura minima di combustione); tali parametri di processo sono infatti citati dal BREF quali specifici parametri di progetto degli ossidatori termici qualora essi siano adibiti al trattamento di gas e vapori caratterizzati da presenza di composti



Raffineria
di Taranto





idrocarburi alogenati (ovvero composti organici fluorurati, clorurati e bromurati). Si evidenzia che l'impianto oggetto di richiesta di autorizzazione tratta vapori contenenti idrocarburi leggeri tipici del petrolio greggio e di altri prodotti petroliferi raffinati che non contengono sostanze alogenate.



Raffineria
di Taranto





Procedimento n. ID 42/1047 - Allegato B.2

La Commissione Istruttoria AIA-IPPC richiede al Gestore che vengano fornite le seguenti informazioni:

punto 1) *“una stima/calcolo dei singoli contributi emissivi ai camini E2 ed E3”.*

Riscontro

Con riferimento alla richiesta di cui al punto 1), in Allegato 2 si riporta il calcolo dei singoli contributi emissivi ai camini E2 ed E3; tale calcolo si basa sulle stime delle portate dei fumi di combustione generati dai combustibili per i quali è stata richiesta autorizzazione all'utilizzo e sulle concentrazioni di inquinanti SO₂, NO_x e Polveri derivanti dall'applicazione dei criteri di determinazione dei limiti in concentrazione adottati dal Parere Istruttorio Conclusivo prot. CIPPC-00-2015-0002560 del 22/12/2015 (rif. Decreto MATTM prot. DEC/MIN/318 del 30 DIC 2015).

punto 2) *“l'indicazione delle modalità di eventuale allocazione della strumentazione necessaria alle misurazioni per gli autocontrolli e i controlli di verifica da parte dell'Autorità di Controllo”.*

Riscontro

Con riferimento alla richiesta di cui al punto 2), la Raffineria ha trasmesso agli Enti Competenti, con nota prot. RAFTA/DIR/RP/25 del 29 GEN 2016, gli studi di fattibilità, relativamente ai Camini E2 ed E3, in riscontro alla prescrizione n. 6 del Parere Istruttorio Conclusivo prot. CIPPC-00-2015-0002560 del 22/12/2015.

Per quanto attiene al Camino E2, il suddetto studio ha evidenziato che le attuali configurazioni impiantistiche, non consentono l'installazione di sistemi di monitoraggio in continuo in corrispondenza delle condotte fumi a servizio dei dispositivi di combustione afferenti al camino stesso. In particolare, sulla base dell'attuale geometria delle condotte, l'installazione di eventuali CEMS non risulterebbe conforme alle normative di riferimento UNI EN 16911:2013 e UNI EN 15259:2008 e ciò comporterebbe, evidentemente, la scarsa affidabilità/significatività delle misurazioni rilevate.



Raffineria
di Taranto





Sulla base dello studio effettuato solo le condotte dei dispositivi di combustione F1403 ed F1601/1602 consentirebbero in teoria l'installazione di CEMS in conformità alle norme UNI EN 16911:2013 e UNI EN 15259:2008. Tuttavia si evidenzia che, anche in tal caso, l'installazione di CEMS sui rispettivi condotti non risulta fattibile in quanto sarebbero necessari interventi strutturali di complessa esecuzione e tali da determinare una completa ricostruzione del sistema di condotte. Peraltro non risulterebbe fattibile, dal punto di vista delle condizioni di sicurezza, la realizzazione di piattaforme e scale di accesso ai punti di prelievo dei campioni per le fasi di autocontrolli e/o controlli di verifica da parte dell'Autorità di Controllo.

Analogamente, per quanto riguarda il Camino E3, mediante lo studio di fattibilità è stato possibile verificare che, sulla base dei riscontri oggettivi e della geometria delle singole condotte fumi a servizio dei n. 4 gruppi F7501B/C, F7502 ed F7503, l'attuale configurazione non consente di rispettare quanto richiesto dalle normative di riferimento UNI EN 16911:2013 e UNI EN 15259:2008. A ciò si aggiunge anche il fattore logistico decisamente sfavorevole, infatti, la dislocazione delle caldaie è tale da non consentire modifiche alle singole condotte fumi al fine di ottenere tratti rettilinei tecnicamente idonei ad ospitare sistemi SME, rispettando quindi quanto previsto dalle suddette normative di settore. Pertanto, non essendo possibile effettuare misure delle emissioni alle singole linee di adduzione, l'unica possibilità di verifica del rispetto del valore limite di emissione per il complesso degli impianti di combustione GIC afferenti ai camini E2 ed E3, è quello di prevedere idonee procedure di calcolo finalizzate a separare il contributo emissivo delle combustioni, fermo restando la misure continue presenti nei citati camini, come descritto al punto 2.6 All. 3 del D.M. 274 del 16.12.2015.



Raffineria
di Taranto





punto 3) *“un aggiornamento della scheda E.4 della domanda di AIA, con riferimento specifico ad una proposta per la misura dei parametri di monitoraggio (portata, temperatura, %O₂, concentrazione di inquinanti, etc.) ai condotti di adduzione dei fumi provenienti dagli impianti di combustione ai singoli camini E2 e E3”.*

Riscontro

Premesso che, sulla base delle motivazioni evidenziate al precedente punto 2), le configurazioni impiantistiche non consentono l'adeguata installazione di sonde di prelievo e/o di misura presso i condotti di adduzione fumi dei singoli dispositivi di combustione afferenti rispettivamente ai camini E2 e E3, in Allegato 3 alla presente nota si riporta un addendum dell'Allegato E4 (trasmesso agli Enti Competenti in fase di istanza della domanda di AIA della Raffineria), nel quale vengono descritte le modalità di esecuzione dei monitoraggi derivanti dalle prescrizioni introdotte dal Parere Istruttorio Conclusivo prot. CIPPC-00-2015-0002560 del 22/12/2015 (rif. Decreto MATTM prot. DEC/MIN/318 del 30 DIC 2015). Nello specifico, vengono identificati i parametri e le modalità di calcolo del contributo emissivo di SO₂ degli impianti Claus in accordo a quanto stabilito nel parere istruttorio conclusivo.

La prescrizione prevede infatti la determinazione del contributo emissivo di SO₂ del complesso degli impianti GIC afferenti al camino E2 a partire dalla misura diretta mediante SME sul camino, alla quale si sottrae il contributo emissivo di SO₂ proveniente dal sistema Claus che è escluso dalla normativa GIC.

Per quanto concerne il Camino E3 in “assetto cogenerativo” saranno rispettati i VLE di cui alla Tabella 3a) di pag. 27 del PIC; mentre in “assetto solo caldaie” saranno rispettati i VLE di cui alla Tabella 3b) di pag. 28 del Parere Istruttorio Conclusivo sopra citato.



Raffineria
di Taranto



STIMA/CALCOLO DEI SINGOLI CONTRIBUTI EMISSIVI AI CAMINI E2 - E3

		POTENZA (MW)	SO2	NOx	Polveri	VOL. FUMI
		MW	mg/Nm3	mg/Nm3	mg/Nm3	Nm ³ /h
E2		230	1.000	360	23	190.000
TSTC		115	800	390	32	110.000
HDS2		17	35	300	5	15.000
DCP EST - H2 EST		22	800	390	32	5.000
U2200-U2500		74	35	300	5	45.000
CLAUS-SCOT		2	9.000	390	32	15.000
E3		410	74*	122*	3*	550.000
TG7501-G5 e F7503		147,6	12*	120*	2*	450.000
Caldaie	F7502	131,2	1.000	390	32	100.000
	F7501/B	65,6				
	F7501/C	65,6				

(*) Riferiti al 15% di O₂

Eni S.p.A.

Refining & Marketing and Chemicals

Raffineria di Taranto



Eni S.p.A.

- Refining & Marketing and Chemicals-

Raffineria di Taranto

DETERMINAZIONE GIORNALIERA DELLA CONCENTRAZIONE DEGLI INQUINANTI

PER VERIFICA RISPETTO DEI VLE GIC AL CAMINI E2



INDICE

1	INTRODUZIONE ed OBIETTIVI	3
2	CALCOLO DELLA CONCENTRAZIONE DI SO ₂ NEI FUMI DEL CAMINO E2.....	4
2.1	PREMESSA.....	4
2.2	DETERMINAZIONE CONCENTRAZIONE DI SO ₂ AL CAMINO E2 AL NETTO DEL CONTRIBUTO DELLE UNITA' DI RECUPERO ZOLFO.....	4
2.2.1	DETERMINAZIONE CONCENTRAZIONE DI SO ₂ IN USCITA DAL POST-COMBUSTORE CATALITICO	5
2.2.2	DETERMINAZIONE DELLA PORTATA DEI FUMI DI COMBUSTIONE IN USCITA DAL POST- COMBUSTORE CATALITICO	6

ALLEGATO I – “Procedura di determinazione giornaliera del rendimento CLAUS +TGTU”;



1 INTRODUZIONE ed OBIETTIVI

Con l'entrata in vigore dei Decreti di modifica dell'AIA DVA-2015-0031920 del 22/12/2015, che definiscono i grandi impianti di combustione GIC, dal 1° gennaio 2016 il camino E2 è soggetto ai limiti emissivi definiti dal Punto 5.1 della Parte I dell'Allegato II alla Parte Quinta del D.Lgs 152/06.

I valori di concentrazione degli inquinanti al camino E2 (SO₂, NO_x, Polveri) vengono registrati dal sistema di monitoraggio in continuo delle emissioni (SME), che contabilizza la concentrazione di ogni singolo inquinante presente in tutta la portata di fumi convogliati al camino. In base alla configurazione impiantistica di raffineria, al camino E2 insieme ai fumi di combustione prodotti da alcuni impianti facenti parte della SOI3, vengono convogliate anche le emissioni delle unità di recupero zolfo (che non rientrano nella normativa GIC in quanto esplicitamente esclusi ai sensi dell'art. 273, c. 15, lett. d) – D.Lgs. 152/06).

Per applicare correttamente i limiti emissivi previsti dalla normativa GIC, a seconda della tipologia dell'inquinante, partendo dai valori registrati dallo SME, è necessario scorporare il contributo alle emissioni legato agli impianti di recupero zolfo.

Gli impianti di recupero zolfo, per le caratteristiche del processo e le condizioni operative, non incidono in maniera significativa sulle emissioni degli inquinanti rappresentati dalle polveri e dagli NO_x. Per questo motivo i limiti emissivi previsti per i grandi impianti di combustione possono essere applicati, in maniera del tutto conservativa, direttamente sui valori registrati dal sistema multicomponente di monitoraggio senza alcun tipo di scorporo del relativo contributo degli impianti di recupero zolfo.

Per quanto riguarda, invece, il biossido di zolfo, l'incidenza degli impianti di recupero zolfo sulle emissioni al camino E2 risulta significativa; per applicare correttamente i limiti emissivi previsti per i grandi impianti di combustione, partendo dal valore registrato dallo SME, si rende necessario scorporare il contributo alle emissioni di SO₂ legato agli impianti di recupero zolfo.

Pertanto la presente nota ha come scopo la descrizione della procedura di calcolo adottata dalla raffineria per scorporare il contributo alle emissioni in atmosfera, in particolare di SO₂, derivante dalle emissioni unità di recupero zolfo afferenti al camino E2.



2 CALCOLO DELLA CONCENTRAZIONE DI SO₂ NEI FUMI PROVENIENTI DAGLI IMPIANTI GIC DEL CAMINO E2

2.1 PREMESSA

Presso la Raffineria sono presenti differenti unità di recupero dello zolfo che consentono di convertire l'H₂S, proveniente dalle colonne di rigenerazione dell'ammina ricca (Amine Acid Gas) e dalle colonne di strippaggio delle acque acide di processo (Sour Water Stripper Gas), in zolfo elementare secondo un processo consolidato denominato Claus.

La Raffineria, inoltre, è dotata di unità di trattamento dei gas di coda (TGTU - Tail Gas Treatment) e postcombustori catalitici e termici, che hanno lo scopo di convertire ulteriormente i composti solforati ancora presenti nei gas di coda dei Claus.

In particolare il complesso delle unità sopra descritte che afferiscono al camino E2 sono le seguenti:

- Claus 2 (U2000), Claus 3 (U2100) e Claus 4 (U2700) sono le unità di recupero dello zolfo;
- SCOT (U2750) è l'unità di trattamento dei gas di coda.

Da sottolineare che la configurazione impiantistica della raffineria permette la massima flessibilità operativa, ossia i gas di coda provenienti dalle unità Claus sopra indicate possono essere inviati sia all'unità SCOT (U2750), sia all'unità di TGT HCR (U2950).

2.2 DETERMINAZIONE CONCENTRAZIONE DI SO₂ AL CAMINO E2 AL NETTO DEL CONTRIBUTO DELLE UNITA' DI RECUPERO ZOLFO

La formula per il calcolo del valore della concentrazione dell'SO₂ presente nei fumi convogliati al camino E2, scorporando il contributo degli impianti di recupero zolfo, è la seguente:

$$C_{SO_2 \text{ GIC}} = \frac{[SO_2]_{SME} - [SO_2]_{U2750}}{VOL_{SME} - VOL_{U2750}}$$



Dove

- $[\text{SO}_2]_{\text{SME}}$: portata massica dell' SO_2 registrata dallo SME espressa in mg/h
- $[\text{SO}_2]_{\text{U2750}}$: portata massica dell' SO_2 presente nei fumi provenienti dal post-combustore catalitico (U2750), espressa in mg/h;
- $C_{\text{SO}_2 \text{ GIC}}$: concentrazione di SO_2 calcolata e relativa agli impianti GIC del camino E2 espressa in mg/Nm³
- VOL_{SME} : portata volumetrica dei fumi registrato dallo SME, espresso in Nm³/h
- $\text{VOL}_{\text{U2750}}$: portata volumetrica dei fumi provenienti dal post-combustore catalitico (U2750), espresso in Nm³/h

2.2.1 DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI SO_2 IN USCITA DAL POST-COMBUSTORE CATALITICO (U2750)

La concentrazione dell' SO_2 in uscita dal post-combustore catalitico (U2750), espressa in mg/Nm³, viene calcolata utilizzando una correlazione presente in letteratura (rif. Unione Petrolifera francese e Concawe); questa correlazione permette, in base al valore dell'efficienza di recupero, di calcolare la concentrazione di SO_2 presente nei fumi di combustione.

Di seguito si riporta la formula da letteratura:

$$C_{\text{SO}_2 \text{ U2750}} = -164,5 * \eta^2 + 22918 * \eta - 646824$$

Dove:

- η è il rendimento di recupero dello zolfo delle unità le cui emissioni vengono convogliate al camino E2 tramite il post-combustore catalitico U2750, espresso in percentuale;



Per il calcolo del rendimento della linea zolfo, che comprende le unità CLAUS e TGTU afferenti al camino E2, si rimanda al documento “Determinazione giornaliera del rendimento di recupero dello Zolfo”, allegato alla presente (ALLEGATO 1), trasmesso annualmente all’Ente di Controllo nell’ambito della relazione annuale AIA.

2.2.2 DETERMINAZIONE DELLA PORTATA VOLUMETRICA DEI FUMI IN USCITA DAL POST-COMBUSTORE CATALITICO (U2750)

La portata volumetrica dei fumi provenienti dal post-combustore catalitico (U2750) è calcolata come segue:

$$VOL_{U2750} = \frac{[SO_2]_{U2750}}{C_{SO_2 U2750}}$$

Dove:

- $[SO_2]_{U2750}$ rappresenta la portata massica di SO_2 in uscita dal post-combustore catalitico U2750, espressa in mg/h

Nello specifico, poiché nell’impianto di TGTU tutti i composti solforati presenti nei gas di coda dei CLAUS (COS , CS_2 e SO_2) sono convertiti completamente in H_2S , per controllare il tenore di composti solforati provenienti dal complesso zolfo e presenti nelle emissioni al camino, l’unica specie chimica da monitorare è l’ H_2S in uscita alla colonna di lavaggio amminico dello SCOT.

Da quanto sopra detto la portata massica di SO_2 in uscita dal post-combustore catalitico $[SO_2]_{U2750}$ può essere calcolata partendo dalla portata molare di H_2S in uscita dalla colonna di assorbimento amminico dell’unità SCOT, considerando che tutto l’ H_2S residuo sia convertito, nel rapporto 1:1, in SO_2 attraverso le reazioni di combustione.



INTRODUZIONE E OBIETTIVI

Il Piano di Monitoraggio e Controllo (PMC) incluso nel Decreto AIA DVA – DEC/2010/0000273 del 24/05/2010 prevede il monitoraggio giornaliero del rendimento di recupero dello Zolfo con la catena impiantistica CLAUS-TGTU mediante l'utilizzo dei dati ricavati dalla misurazione in continuo delle quantità di zolfo entranti ed uscenti dalle unità di recupero zolfo.

Nei casi di complessità impiantistica per l'installazione della strumentazione di misura necessaria per soddisfare la prescrizione riportata nel PMC, ISPRA, con nota Prot. 18712 del 01/06/2011, ha accordato la possibilità di utilizzare procedure alternative basate sul bilancio di massa dello zolfo dell'intero impianto di recupero zolfo, accompagnate da performance test annuali dell'impianto eseguiti da società accreditate.

La presente nota illustra nel dettaglio la procedura che la Raffineria attua per il bilancio di massa dello zolfo dei propri impianti per ottemperare a quanto richiesto.



1. SISTEMI DI RECUPERO DELLO ZOLFO

Presso la Raffineria sono presenti 4 impianti CLAUS di recupero dello zolfo (Claus 2000, Claus 2100, Claus 2700 e Claus 2900) che consentono di convertire l' H_2S , proveniente dalle colonne rigeneratrici dell'ammina ricca (Amine Acid Gas) e dalle colonne di stripping delle acque acide (Sour Water Stripper Gas), in zolfo elementare secondo il processo Claus.

Le unità Claus 2000 e Claus 2100 sono due unità gemelle costituite ciascuna dalle seguenti apparecchiature principali:

- Due unità per la condensazione dello zolfo prodotto;
- Un forno "reattore termico"
- Un reattore catalitico a tre stadi di conversione

Lo schema di funzionamento del Claus 2700 è il medesimo ed è costituito dalle seguenti apparecchiature principali:

- Una unità per la condensazione dello zolfo prodotto;
- Un forno "reattore termico"
- Un reattore catalitico a due stadi di conversione

Il CLAUS 2900 così come il CLAUS 2700 è costituito da un reattore a due stadi catalitici di conversione.

Il CLAUS 2900 a differenza degli altri CLAUS può funzionare esclusivamente con aria mentre i CLAUS 2000, 2100 e 2700 possono funzionare anche tramite aria arricchita con O_2 .

La Raffineria è dotata inoltre di due unità di TGTU (tail gas treatment unit) ovvero di trattamento dei gas di coda dei CLAUS, lo SCOT U2750 e l'HCR U2950, che hanno lo scopo di convertire i composti solforati ancora presenti nei gas di coda dei CLAUS in H_2S mediante una reazione di riduzione in presenza di idrogeno. l' H_2S ivi formatosi viene poi selettivamente assorbito tramite una colonna di lavaggio amminico.

Il gas lavato viene quindi alimentato al post combustore catalitico o termico dove le ultime tracce di H_2S vengono ossidate a SO_2 e convogliate in atmosfera tramite il camino E2 e/o E10.

Nello specifico, al camino E2 vengono convogliate le emissioni dello SCOT U2750 mentre al camino E10 le emissioni del HCR U2950.

A differenza del camino E10, dedicato esclusivamente a ricevere le emissioni dell'HCR U2950, il camino E2 riceve anche le emissioni di altri impianti della SOI3.

2. VALUTAZIONE DEL RENDIMENTO DI RECUPERO DELLO ZOLFO

Il rendimento viene calcolato mediante la seguente formula:

$$\eta = 100 * (1 - S_{out} / S_{in})$$

Dove

- S_{in} : portata di zolfo in alimento all'impianto CLAUS, espressa in kg/g;
- S_{out} : portata di zolfo in uscita dagli impianti di TGTU in kg/g.

2.1. Valutazione della portata di zolfo in uscita (S_{out}) per CLAUS – U2750

Come indicato nel precedente paragrafo, il camino E2, che oltre a convogliare i fumi prodotti dall'unità SCOT U2750, convoglia anche i fumi prodotti da altri impianti della SOI3.

Per tale ragione non è pertanto possibile estrapolare la portata dello zolfo in uscita dagli impianti Claus dai dati rilevati dallo SME installato al suddetto camino.

Per la determinazione della portata di zolfo in uscita dall'unità SCOT U2750 si utilizza la seguente formula di calcolo:

$$S_{out-2750} = P_{H_2S} * (PM_S / PM_{H_2S})$$

Dove

- P_{H_2S} : portata di H_2S in uscita dalla colonna di lavaggio amminico dello SCOT (C2752), espressa in kg/g;
- PM_S : peso molecolare dello zolfo pari a 32 kg/kmol;
- PM_{H_2S} : peso molecolare dell' H_2S pari a 34 kg/kmol.

Per il P_{H_2S} , poiché non è presente un misuratore di portata in uscita alla colonna di lavaggio amminico, in maniera conservativa si considera il flusso in ingresso (equivalente alla portata in uscita alla colonna di quench C2751) identificato dal TAG 27F1512.

Le due portate differiscono esclusivamente per la quantità di H_2S ed CO_2 che verranno assorbite dall'ammina e per la quantità di acqua che nella C2751 passa in fase vapore; a valle di tutti i test effettuati si evince che tale differenza è equivalente a circa il 1-2% della portata totale.

Inoltre da tali test si evidenzia che, tramite la reazione di idrogenazione, tutti i composti solforati presenti nei gas di coda del CLAUS (COS , CS_2 e SO_2) sono convertiti completamente in H_2S e pertanto, dalle considerazioni sopra riportate, si desume che per controllare il tenore di composti solforati provenienti dal complesso zolfo e presenti nelle emissioni al camino l'unica specie da monitorare è l' H_2S in uscita alla colonna di lavaggio amminico dello SCOT, a monte del Post combustore catalitico e/o termico.

La concentrazione di H_2S in uscita alla colonna di lavaggio amminico C2752 verrà invece rilevata tramite fialetta dragger con cadenza giornaliera.

2.2. Valutazione della portata di zolfo in uscita (S_{out}) per CLAUS U-2950

La portata di S_{out} per il HCR U2950 viene calcolata nel modo seguente:

$$S_{out-2950} = P_{SO_2} * (PM_S / PM_{SO_2})$$

Dove:

- P_{SO_2} : portata di SO_2 in uscita dal postcombustore, espressa in kg/g;
- PM_S : peso molecolare dello zolfo pari a 32 kg/kmol;
- PM_{SO_2} : peso molecolare dell' SO_2 pari a 64 kg/kmol.

P_{SO_2} viene monitorata in continuo mediante misuratori della portata dei fumi TAG 29FI399 e della concentrazione di SO_2 TAG 29AI397B installati sul camino E10, che convoglia unicamente i fumi dell'impianto Claus 2900.

Qualora la misura dell' SO_2 al camino non fosse disponibile, la portata di S_{out} per il HCR U2950 verrà calcolata utilizzando la modalità individuata per lo SCOT 2750, e quindi rilevando la concentrazione di H_2S in uscita alla colonna di lavaggio amminico C2952 mediante fialetta dragger.

2.3. Valutazione della portata di zolfo in entrata (S_{in})

Per quanto attiene la portata dello zolfo in ingresso S_{in} , per ogni unità CLAUS sopra indicata, questa è calcolata nel modo seguente:

$$S_{in} = (P_{Alim-AAG} * C_{H_2S-AAG} + P_{Alim-SWG} * C_{H_2S-SWG}) * (PM_S / PM_{H_2S})$$

Dove:

- C_{H_2S-AAG} : concentrazione di H_2S nel gas acido da rigenerazione amminica, espressa in % peso (valore massimo individuato durante i performance test condotti annualmente);
- C_{H_2S-SWG} : concentrazione di H_2S nel gas da strippaggio acque acide, espressa in % peso (valore massimo individuato durante i performance test condotti annualmente);
- PM_S : peso molecolare dello zolfo pari a 32 kg/Kmol;
- PM_{H_2S} : peso molecolare dell' H_2S pari a 34 kg/Kmol.
- $P_{Alim-AAG}$: portata di gas acido da rigenerazione amminica in alimento all'impianto di recupero zolfo, espressa in kg/g. Di seguito i relativi i Tag identificativi della strumentazione:

CLAUS 2900: TAG29FIC101 + TAG29FIC104

CLAUS 2100: TAG21FIC3

CLAUS 2000: TAG20FIC3

CLAUS 2700: TAG27FIC004

- $P_{Alim-SWG}$: portata di gas acido da strippaggio acque acide in alimento all'impianto di recupero zolfo, espressa in kg/g. Di seguito i relativi i Tag identificativi della strumentazione:



- CLAUS 2900: TAG29FIC095
- CLAUS 2100: TAG21FIC4
- CLAUS 2000: TAG20FIC4
- CLAUS 2700: TAG27FIC005

La portata del gas di alimento all'impianto viene attualmente misurata in continuo.

Per quanto concerne la concentrazione di H₂S presente nel gas da rigenerazione amminica (AAG) e nel gas da stripping delle acque acide (SWG), essa viene attualmente monitorata durante i performance test condotti sull'impianto. A valle di tutti i test effettuati si può concludere che la concentrazione di H₂S nell'AAG e nel SWG è praticamente costante; per il monitoraggio giornaliero verranno quindi considerati i valori dell'ultimo test annuale.

La strumentazione oggetto della presente procedura di calcolo, ovvero 27FI512, 29FIC101, 29FIC104, 21FIC3, 20FIC3, 27FIC004, 29FIC095, 21FIC4, 20FIC4 e 27FIC005, sono soggetti a controllo con periodicità annuale.

Per quanto attiene alla strumentazione 29FI399 e 29AI397B non sono stati riportati nella lista di cui sopra poiché rientrano nel controllo periodico degli SME.