

Ns. rif. 1112374 -001 Casanova Lonati, lì 28 luglio 2011



Spett.

ENI S.p.A.

Divisione Refining & Marketing

Raffineria di Taranto

Strada Statale n°106 Jonica - Contrada Rondinella
74103 TARANTO

Vi trasmettiamo i risultati delle analisi effettuate sui campioni prelevati nell'emissione gassosa **E9** del Vs. insediamento produttivo in data 28 e 29 giugno 2011. **Numero contratto: 2500000964 - Controllo SEMESTRALE**

Restando a Vs. disposizione per qualsiasi ulteriore richiesta o chiarimento porgiamo distinti saluti.

*L'operatore Settore ARIA
Ing. Nicolò Morini*

RELAZIONE TECNICA RIGUARDANTE L'INDAGINE ANALITICA SULLE EMISSIONI CONVOGLIATE IN ATMOSFERA DA **CAMINO E9 (IMPIANTO 4400 IDROGENO)** EFFETTUATA NEI GIORNI 28 E 29 GIUGNO 2011 PRESSO LA RAFFINERIA ENI S.p.A. DIVISIONE REFINING & MARKETING DI TARANTO.

INDICE

1. PREMESSA
2. CONDIZIONI OPERATIVE DI PROCESSO DURANTE I CAMPIONAMENTI
3. PRELIEVI ED ANALISI
4. RISULTATI
5. RAPPORTI DI PROVA

1. PREMESSA

Per incarico della Direzione della Raffineria **ENI S.p.A. Divisione Refining & Marketing** di Taranto è stata predisposta una campagna di indagini analitiche per la individuazione delle emissioni convogliate in atmosfera provenienti dai processi dello stesso stabilimento.

L'attività dell'Azienda, che opera nel settore petrolifero, è rivolta alla raffinazione del petrolio e dei suoi derivati.

Pertanto, sulla base di quanto riportato nelle normative di riferimento ed in collaborazione con i servizi tecnici della Raffineria di Taranto è stata effettuata, in data 28 e 29 giugno 2011, una indagine analitica sull'emissione convogliata proveniente dal camino **E9**.

IMPIANTO 4400 IDROGENO

Emissione n°: **E9**

2. CONDIZIONI DI LAVORO NEI REPARTI DURANTE I CAMPIONAMENTI

Sono state indicate, da parte dei servizi tecnici preposti della Raffineria ENI S.p.A. di Taranto, le condizioni operative di processo esistenti durante i campionamenti; le stesse risultano riportate su ogni rapporto di prova più avanti redatto e negli allegati tecnici.

3. PRELIEVI ED ANALISI

Per il rispetto delle normative nazionali, i prelievi e le analisi sono stati effettuati, per quanto possibile, seguendo il manuale Unichim 158/88 "Misure alle emissioni - strategie di campionamento e criteri di valutazione" previsto dal D.Lgs. 152/2006. Su ogni rapporto di prova relativo alle emissioni prese in esame sono descritte in dettaglio le condizioni di prelievo adottate nonché le metodiche di analisi seguite.

Per i prelievi è stata utilizzata la seguente attrezzatura:

- apparecchiatura automatica a chemiluminescenza per gli ossidi di azoto;
- apparecchiatura automatica NDIR per biossido di zolfo, monossido di carbonio e biossido di carbonio;
- analizzatore automatico paramagnetico per l'ossigeno;
- sonde isocinetiche in acciaio inox per le polveri totali e/o aerosol, PM_{10} ed i metalli;
- sonde in vetro e/o in acciaio inox per i vapori organici ed inorganici;
- pompe;
- contatori volumetrici dell'aria aspirata;
- tubo di Pitot e/o Darcy per le misure di velocità e portata;
- termocoppia per la misura della temperatura.

La captazione delle varie sostanze è stata ottenuta mediante l'impiego di:

- filtri piani in fibra di vetro con porosità $0,8 \mu m$ per le polveri totali e/o aerosol ed i metalli;
- filtri piani in fibra di quarzo per PM_{10} ;
- fiale caricate con carbone attivo per i composti organici;
- linea in vetro silanizzato per IPA e PCB;
- gorgogliatori Drechsel (due in serie per ciascuna sostanza) caricati con liquidi di cattura specifici per cloro e composti inorganici sottoforma di gas e vapore espressi come HCl, fluoro e composti inorganici sottoforma di gas e vapore espressi come HF, metalli, mercurio e ammoniaca.

Le determinazioni delle varie sostanze sono state effettuate con le seguenti tecniche:

- ponderale per le polveri totali e/o aerosol e PM_{10} dopo stabilizzazione dei filtri in stufa termostata;
- spettro-fotometria in emissione per i metalli;
- cromatografia liquida (IC) per cloro e composti inorganici sottoforma di gas e vapore espressi come HCl e ammoniaca;
- potenziometrica con elettrodo ione-specifico per composti inorganici sottoforma di gas e vapore espressi come HF;
- gas-cromatografia per le sostanze organiche, con l'impiego di colonne e rivelatori specifici;
- gas-cromatografia (GC-ECD) per i PCB, con l'impiego di colonne specifiche;
- gas-cromatografia (GC-MS) per gli IPA, con l'impiego di colonne specifiche.

4. RISULTATI OTTENUTI

Nei rapporti di prova allegati sono riportati i valori delle concentrazioni rilevate.

Si precisa che quando uno specifico inquinante è risultato analiticamente assente o presente in tracce, sui rapporti di prova è stato riportato il valore della sensibilità della metodica analitica utilizzata.

Questo significa che se lo specifico inquinante fosse presente nell'effluente gassoso la sua concentrazione sarebbe comunque inferiore al valore riportato.

5. RAPPORTI DI PROVA

Rapporto di Prova 1112374-001.

Laboratorio: Via Europa, 5 - 27041 CASANOVA LONATI (Pavia) - Sede legale: Via Rota Candiani, 13 - 27043 BRONI (Pavia)
Tel. 0385.287000 - 0385.287001 - 0385.287024 - Fax 0385.57311 - E-mail: info@labanalysis.it - Sito internet: http://www.labanalysis.it

Casanova Lonati, 28/07/2011

Rapporto di prova 1112374-001

pag.1 di 3

Ditta: **ENI S.p.A. - Divisione Refining & Marketing - Raffineria di Taranto**

Luogo della prova: Strada Statale n°106 Jonica - Contrada Rondinella - 74103 TARANTO

Effettuata in data: 28 e 29 giugno 2011

Impianto: **4400 Idrogeno**

Emissione n°: **E9**

Matrice: aria - emissione da flusso gassoso convogliato

Prelievo a cura di: LabAnalysis srl

Impianto di abbattimento: nessuno

Sezione di misura: forma: circolare

dimensione: diametro = 2 m

area: 3,14 m²

Metodi di campionamento ed analisi: temperatura, velocità, portata: UNI 10169:2001

Metodi di campionamento ed analisi: umidità: UNI 14790:2006

rilevi del: 28 giugno 2011

Temperatura atmosferica media durante le prove: 301 K

Pressione atmosferica media durante le prove: 100800 Pa

Composizione media del gas: 12,1% O₂ + 7,9 % CO₂ + 7,3 % H₂O + 72,7 % N₂

Massa molecolare media: 29 Kg/Kmole

Temperatura assoluta media del gas: 470 K

Pressione assoluta media del gas: 100670 Pa

Velocità media del flusso: 14,4 ± 1,4 m/s

Portata media fumi emessi umidi: 94000 ± 9494 Nm³/h

Portata media fumi emessi secchi: 87100 ± 11410 Nm³/h

Portata media fumi emessi secchi rif. 3% O₂: 38700 ± 5184 Nm³/h

rilevi del: 29 giugno 2011

Temperatura atmosferica media durante le prove: 305 K

Pressione atmosferica media durante le prove: 100500 Pa

Composizione media del gas: 12,1% O₂ + 7,9 % CO₂ + 7,3 % H₂O + 72,7 % N₂

Massa molecolare media: 29 Kg/Kmole

Temperatura assoluta media del gas: 470 K

Pressione statica media assoluta del gas: 100370 Pa

Velocità media del flusso: 14,4 ± 1,4 m/s

Portata media fumi emessi umidi: 93700 ± 9464 Nm³/h

Portata media fumi emessi secchi: 86900 ± 11384 Nm³/h

Portata media fumi emessi secchi rif. 3% O₂: 38600 ± 5171 Nm³/h

rilevi del: 30 giugno 2011

Temperatura atmosferica media durante le prove: 298 K

Pressione atmosferica media durante le prove: 100500 Pa

Composizione media del gas: 12,1% O₂ + 7,9 % CO₂ + 7,3 % H₂O + 72,7 % N₂

Massa molecolare media: 29 Kg/Kmole

Temperatura assoluta media del gas: 470 K

Pressione assoluta media del gas: 100370 Pa

Velocità media del flusso: 14,3 ± 1,4 m/s

Portata media fumi emessi umidi: 93100 ± 9403 Nm³/h

Portata media fumi emessi secchi: 86300 ± 11305 Nm³/h

Portata media fumi emessi secchi rif. 3% O₂: 38300 ± 5131 Nm³/h

Caratteristiche dei campionamenti di polveri

Numero di diametri effettuati: 2

Numero di affondamenti per diametro: 6

Affondamenti con coefficienti di posizionamento della sonda pari rispettivamente a: 0,044 - 0,146 - 0,296 - 0,704 - 0,854 - 0,956.

Caratteristiche dei filtri utilizzati:

filtri in fibra di vetro diametro 47 mm

Esito prova di tenuta:

positivo

Esito valore bianco complessivo:

positivo

data di inizio prova: 28 giugno 2011

data di fine prova: 27 luglio 2011

Laboratorio: Via Europa, 5 - 27041 CASANOVA LONATI (Pavia) - Sede legale: Via Rota Candiani, 13 - 27043 BRONI (Pavia)
Tel. 0385.287000 - 0385.287001 - 0385.287024 - Fax 0385.57311 - E-mail: info@labanalysis.it - Sito internet: http://www.labanalysis.it

Casanova Lonati, 28/07/2011

Rapporto di prova 1112374-001

pag.2 di 3

PARAMETRO	Data	Ora prelievo	Durata minuti	concentrazione rilevata valori secchi	IM	Unità di misura	Metodo
Ossigeno (O ₂)	30/06/2011	11,00	60	13,3	± 1,1	%	UNI EN 14789:2006
	30/06/2011	12,00	60	13,3	± 1,1	%	
	30/06/2011	13,00	60	13,2	± 1,1	%	
	valori medi:			13,3	± 0,6	%	
Diossido di carbonio (CO ₂)	30/06/2011	11,00	60	8,4	± 0,8	%	EPA n° 3A 1989
	30/06/2011	12,00	60	8,5	± 0,8	%	
	30/06/2011	13,00	60	8,6	± 0,8	%	
	valori medi:			8,5	± 0,5	%	

SOSTANZA INQUINANTE	Data	Ora prelievo	Durata minuti	concentrazione rilevata valori secchi (rif. 3%O ₂)	IM	Unità di misura	Quantità oraria calcolata	IM	Unità di misura	Metodo
Polveri	28/06/2011	10,58	60	< 0,57	-	mg/Nm ³	-	-	-	UNI EN 13284-1:2003
	28/06/2011	12,07	60	< 0,56	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	28/06/2011	13,40	60	< 0,56	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,56	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Composti inorganici del cloro espressi come HCl	29/06/2011	9,41	60	< 0,5	-	mg/Nm ³	-	-	-	UNI EN 1911:2010
	29/06/2011	10,51	60	5,9	± 1,5	mg/Nm ³	229	± 62	g/h	
	29/06/2011	12,04	80	< 0,4	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			2,3	± 0,3	mg/Nm ³	89	± 14	g/h	
Composti inorganici del fluoro espressi come HF	29/06/2011	9,41	60	< 0,06	-	mg/Nm ³	-	-	-	ISO 15713:2006
	29/06/2011	10,51	60	< 0,05	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	29/06/2011	12,04	80	< 0,05	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,05	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Ammoniaca	29/06/2011	9,41	60	0,26	± 0,14	mg/Nm ³	10	± 5	g/h	EPA CTM 027:1997
	29/06/2011	10,51	60	0,18	± 0,09	mg/Nm ³	7	± 4	g/h	
	29/06/2011	12,04	80	0,10	± 0,05	mg/Nm ³	4	± 2	g/h	
	valori medi:			0,18	± 0,05	mg/Nm ³	7	± 2	g/h	
Monossido di carbonio (CO)	30/06/2011	11,00	60	< 9,4	-	mg/Nm ³	-	-	-	UNI EN 15058:2006
	30/06/2011	12,00	60	< 9,3	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	30/06/2011	13,00	60	< 9,2	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 9,3	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Ossidi di azoto (NO _x) come NO ₂	30/06/2011	11,00	60	53	± 18	mg/Nm ³	2039	± 705	g/h	UNI EN 14792:2006
	30/06/2011	12,00	60	51	± 17	mg/Nm ³	1967	± 680	g/h	
	30/06/2011	13,00	60	50	± 17	mg/Nm ³	1927	± 666	g/h	
	valori medi:			52	± 10	mg/Nm ³	1978	± 395	g/h	
Diossido di zolfo (SO ₂)	30/06/2011	11,00	60	32	± 20	mg/Nm ³	1232	± 768	g/h	UNI 10393:1995
	30/06/2011	12,00	60	32	± 20	mg/Nm ³	1234	± 769	g/h	
	30/06/2011	13,00	60	32	± 20	mg/Nm ³	1231	± 767	g/h	
	valori medi:			32	± 11	mg/Nm ³	1232	± 443	g/h	
Cadmio	29/06/2011	9,41	60	0,0001	± 0,0003	mg/Nm ³	0,005	± 0,011	g/h	UNI EN 14385:2004
	29/06/2011	10,51	60	< 0,0001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	29/06/2011	12,04	80	< 0,0001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			0,0001	± 0,0001	mg/Nm ³	0,004	± 0,005	g/h	
Mercurio	29/06/2011	9,41	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	UNI EN 13211:2003+ UNI EN 1483:2008
	29/06/2011	10,51	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	29/06/2011	12,04	80	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Arsenico	29/06/2011	9,41	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	UNI EN 14385:2004
	29/06/2011	10,51	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	29/06/2011	12,04	80	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Piombo	29/06/2011	9,41	60	0,002	± 0,003	mg/Nm ³	0,07	± 0,11	g/h	UNI EN 14385:2004
	29/06/2011	10,51	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	29/06/2011	12,04	80	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			0,001	± 0,001	mg/Nm ³	0,05	± 0,04	g/h	
Cromo	29/06/2011	9,41	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	UNI EN 14385:2004
	29/06/2011	10,51	60	0,001	± 0,006	mg/Nm ³	0,05	± 0,24	g/h	
	29/06/2011	12,04	80	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			0,001	± 0,003	mg/Nm ³	0,04	± 0,11	g/h	

Questo Rapporto di prova riguarda solo i campioni sottoposti a prova e non può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta da parte del Responsabile LabAnalysis srl

Laboratorio: Via Europa, 5 - 27041 CASANOVA LONATI (Pavia) - Sede legale: Via Rota Candiani, 13 - 27043 BRONI (Pavia)
Tel. 0385.287000 - 0385.287001 - 0385.287024 - Fax 0385.57311 - E-mail: info@labanalysis.it - Sito internet: http://www.labanalysis.it

Casanova Lonati, 28/07/2011

Rapporto di prova 1112374-001

pag.3 di 3

SOSTANZA INQUINANTE	Data	Ora prelievo	Durata minuti	concentrazione rilevata valori secchi (rif. 3%O2)	IM	Unita' di misura	Quantità oraria calcolata	IM	Unita' di misura	Metodo
Rame	29/06/2011	9,41	60	0,001	± 0,004	mg/Nm ³	0,05 ± 0,16		g/h	UNI EN 14385:2004
	29/06/2011	10,51	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	29/06/2011	12,04	80	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			0,001	± 0,002	mg/Nm ³	0,04 ± 0,08		g/h	
Nichel	29/06/2011	9,41	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	UNI EN 14385:2004
	29/06/2011	10,51	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	29/06/2011	12,04	80	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Vanadio	29/06/2011	9,41	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	UNI EN 14385:2004
	29/06/2011	10,51	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	29/06/2011	12,04	80	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Zinco	29/06/2011	9,41	60	0,012	± 0,037	mg/Nm ³	0,5 ± 1,4		g/h	US EPA METHOD 29
	29/06/2011	10,51	60	0,011	± 0,034	mg/Nm ³	0,4 ± 1,3		g/h	
	29/06/2011	12,04	80	0,008	± 0,025	mg/Nm ³	0,3 ± 1,0		g/h	
	valori medi:			0,011	± 0,018	mg/Nm ³	0,4 ± 0,7		g/h	
Cromo ^{VI}	29/06/2011	9,41	60	< 0,002	-	mg/Nm ³	-	-	-	NIOSH 7600 mod.
	29/06/2011	10,51	60	< 0,002	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	29/06/2011	12,04	80	< 0,002	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,002	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Selenio	29/06/2011	9,41	60	0,001	± 0,003	mg/Nm ³	0,04 ± 0,13		g/h	US EPA METHOD 29
	29/06/2011	10,51	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	29/06/2011	12,04	80	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			0,001	± 0,002	mg/Nm ³	0,04 ± 0,07		g/h	
Sostanze organiche volatili totali espresse come N-esano	29/06/2011	9,41	60	58	± 14	mg/Nm ³	2253 ± 584		g/h	UNI EN 13649:2002
	29/06/2011	10,51	60	4	± 1	mg/Nm ³	141 ± 37		g/h	
	29/06/2011	12,04	80	10	± 2	mg/Nm ³	386 ± 100		g/h	
	valori medi:			24	± 3	mg/Nm ³	927 ± 139		g/h	
Benzene	29/06/2011	9,41	60	< 0,50	-	mg/Nm ³	-	-	-	UNI EN 13649:2002
	29/06/2011	10,51	60	< 0,50	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	29/06/2011	12,04	80	< 0,50	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,50	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Particulate Matter <10 micrometers (PM10)	28/06/2011	10,58	60	< 0,35	-	mg/Nm ³	-	-	-	UNI EN 23210:2009
	28/06/2011	12,07	60	< 0,35	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	28/06/2011	13,40	60	< 0,35	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,35	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Microinquinanti organici (IPA)										
ossigeno secco medio durante il campionamento: 12,9 % ± 0,4										
Fluorantene	29/06/2011	13,47	180	< 0,000007	-	mg/Nm ³	-	-	-	D.M. 25/08/2000 SO GU n° 223 23/09/00 + M.U. 825:89
Indeno(1,2,3-cd)pirene	29/06/2011	13,47	180	< 0,000010	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Benzo(b)fluorantene	29/06/2011	13,47	180	< 0,000009	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Benzo(k)fluorantene	29/06/2011	13,47	180	< 0,000009	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Benzo(a)pirene	29/06/2011	13,47	180	< 0,000005	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Benzo(g,h,i)perilene	29/06/2011	13,47	180	< 0,000048	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Somma microinquinanti organici (IPA) - considerando le concentrazioni al di sotto del limite di quantificazione pari al limite di quantificazione:				< 0,000087		mg/Nm ³				
ossigeno secco medio durante il campionamento: 12,9 % ± 0,4										
Policlorobifenili totali (PCB)	29/06/2011	13,47	180	< 0,000001	-	mg/Nm ³	-	-	-	M.U. 825:89

IM: incertezza estesa associata alla misura espressa con fattore di copertura K=2, ad un livello di fiducia del 95%

#: Parametro non accreditato ACCREDIA

Il Responsabile Settore Aria
LabAnalysis srl
Dott. Stefano Maggi