

Ns. rif. 1122913

Casanova Lonati, li 16 febbraio 2012



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 2 e 5 dicembre 2011. **Numero contratto: 2500000964**

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 2 E 5 DICEMBRE 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 2 e 5 dicembre 2011, una indagine analitica sull'emissione convogliata proveniente dal camino **E9**.

Le analisi sono state effettuate presso il laboratorio LabAnalysis s.r.l. accreditato ACCREDIA con certificato di accreditamento n° 0077.

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 ed i metalli;
- sacche in Tedlar per idrogeno solforato;
- 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;
- micromanometro differenziale per la misura della pressione statica e della pressione dinamica;
- termocoppia per la misura della temperatura;
- barometro per la misura della pressione atmosferica.

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

- filtri piani in fibra di vetro con porosità 0,7 μm per le polveri totali e/o aerosol ed i metalli;
- fiale caricate con carbone attivo per i composti organici;
- 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;
- linea in vetro silanizzato per IPA e PCB.

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

- ponderale per le polveri totali e/o aerosol dopo stabilizzazione dei filtri in stufa termostata;
- spettro-fotometria in emissione per i metalli;
- cromatografia ionica per cloro e composti inorganici sottoforma di gas e vapore espressi come HCl, ammoniaca;
- determinazione dei fluoruri mediante uso di elettrodo ione-selettivo per HF;
- gas-cromatografia per le sostanze organiche, con l'impiego di colonne e rivelatori specifici;
- gas-cromatografia (GC-MS) per gli IPA e PCB, con l'impiego di colonne specifiche;
- gas-cromatografia (GC-FPD) per idrogeno solforato.

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 1122913-001.

Laboratorio: Via Europa, 5 - 27041 CASANOVA LONATI (Pavia) - Sede legale: Via Rota Candiani, 13 - 27043 BRONI (Pavia)
Tel. 0385.287128 (15 linee) - E-mail: info@labanalysis.it - Sito internet: http://www.labanalysis.it

Casanova Lonati, 16/02/2012

Rapporto di prova 1122913-001

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: 2 e 5 dicembre 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: umidità, temperatura, velocità, portata: UNI 10169:2001

rilevi del: 2 dicembre 2011

Temperatura atmosferica media durante le prove: 288 K
Pressione atmosferica media durante le prove: 101700 Pa
Composizione media del gas: 4,8% O₂ + 15,1 % CO₂ + 12,4 % H₂O + 67,7 % N₂
Massa molecolare media: 29,4 Kg/Kmole
Temperatura assoluta media del gas: 459 K
Pressione assoluta media del gas: 101550 Pa
Velocità media del flusso: 15,3 ± 1,5 m/s
Portata media fumi emessi umidi: 103200 ± 10423 Nm³/h
Portata media fumi emessi secchi: 90400 ± 11842 Nm³/h
Portata media fumi emessi secchi rif. 3% O₂: 77800 ± 10422 Nm³/h

rilevi del: 5 dicembre 2011

Temperatura atmosferica media durante le prove: 287 K
Pressione atmosferica media durante le prove: 100900 Pa
Composizione media del gas: 6% O₂ + 14 % CO₂ + 12,5 % H₂O + 67,5 % N₂
Massa molecolare media: 29,2 Kg/Kmole
Temperatura assoluta media del gas: 458 K
Pressione statica media assoluta del gas: 100800 Pa
Velocità media del flusso: 14 ± 1,4 m/s
Portata media fumi emessi umidi: 93900 ± 9484 Nm³/h
Portata media fumi emessi secchi: 82200 ± 10768 Nm³/h
Portata media fumi emessi secchi rif. 3% O₂: 64800 ± 8681 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: 0,048 - 0,163 - 0,349 - 0,651 - 0,837 - 0,952.

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: 2 dicembre 2011

data di fine prova: 18 gennaio 2012

PARAMETRO	Data	Ora prelievo	Durata minuti	concentrazione rilevata valori secchi	IM	Unità' di misura	Metodo
Ossigeno (O ₂)	05/12/2011	12,00	60	6,7	± 0,7	%	UNI EN 14789:2006
	05/12/2011	13,00	60	6,7	± 0,7	%	
	05/12/2011	14,00	60	6,7	± 0,7	%	
	02/12/2011	9,00	60	5,5	± 0,6	%	
	02/12/2011	10,12	63	5,5	± 0,6	%	
	02/12/2011	11,25	60	5,5	± 0,6	%	
	05/12/2011	11,26	60	6,8	± 0,7	%	
	05/12/2011	12,42	60	6,8	± 0,7	%	
	05/12/2011	13,55	60	6,8	± 0,7	%	
	05/12/2011	11,20	60	6,8	± 0,7	%	
	05/12/2011	12,20	60	6,8	± 0,7	%	
	05/12/2011	13,20	60	6,8	± 0,7	%	
	05/12/2011	13,22	60	6,8	± 0,7	%	
	05/12/2011	14,22	60	6,8	± 0,7	%	
	05/12/2011	15,22	60	6,8	± 0,7	%	
	valori medi:			6,5	± 0,2	%	

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. 0385.287128 (15 linee) - E-mail: info@labanalysis.it - Sito internet: http://www.labanalysis.it

Casanova Lonati, 16/02/2012

Rapporto di prova 1122913-001

pag.2 di 3

PARAMETRO	Data	Ora prelievo	Durata minuti	concentrazione rilevata valori secchi	IM	Unità' di misura	Metodo
Diossido di carbonio (CO ₂)	05/12/2011	12,00	60	16,7	± 1,6	%	EPA n° 3A 1989
	05/12/2011	13,00	60	16,6	± 1,6	%	
	05/12/2011	14,00	60	16,6	± 1,6	%	
	valori medi:			16,6	± 0,9	%	

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	02/12/2011	9,00	60	0,39	± 0,25	mg/Nm ³	31	± 19	g/h	UNI EN 13284-1:2003
	02/12/2011	10,12	63	< 0,27	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	02/12/2011	11,25	60	< 0,30	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			0,32	± 0,12	mg/Nm ³	25	± 9	g/h	
Composti inorganici del cloro espressi come HCl	02/12/2011	9,00	60	< 0,5	-	mg/Nm ³	-	-	-	UNI EN 1911:2010
	02/12/2011	10,12	63	< 0,5	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	02/12/2011	11,25	60	< 0,5	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,5	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Composti inorganici del fluoro espressi come HF	05/12/2011	11,26	60	< 0,5	-	mg/Nm ³	-	-	-	ISO 15713:2006
	05/12/2011	12,42	60	< 0,5	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	05/12/2011	13,55	60	< 0,5	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,5	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Ammoniaca	05/12/2011	11,26	60	< 0,5	-	mg/Nm ³	-	-	-	EPA CTM 027:1997
	05/12/2011	12,42	60	< 0,5	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	05/12/2011	13,55	60	< 0,5	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,5	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Monossido di carbonio (CO)	05/12/2011	12,00	60	< 5	-	mg/Nm ³	-	-	-	UNI EN 15058:2006
	05/12/2011	13,00	60	< 5	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	05/12/2011	14,00	60	< 5	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 5	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Ossidi di azoto (NO _x) come NO ₂	05/12/2011	12,00	60	29	± 10	mg/Nm ³	1879	± 650	g/h	UNI EN 14792:2006
	05/12/2011	13,00	60	30	± 10	mg/Nm ³	1944	± 672	g/h	
	05/12/2011	14,00	60	30	± 10	mg/Nm ³	1944	± 672	g/h	
	valori medi:			30	± 6	mg/Nm ³	1922	± 384	g/h	
Diossido di zolfo (SO ₂)	05/12/2011	12,00	60	5	± 3	mg/Nm ³	324	± 202	g/h	UNI 10393:1995
	05/12/2011	13,00	60	7	± 4	mg/Nm ³	454	± 283	g/h	
	05/12/2011	14,00	60	7	± 4	mg/Nm ³	454	± 283	g/h	
	valori medi:			6	± 2	mg/Nm ³	410	± 148	g/h	
Cadmio	02/12/2011	9,00	60	< 0,0001	-	mg/Nm ³	-	-	-	UNI EN 14385:2004
	02/12/2011	10,12	63	< 0,0001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	02/12/2011	11,25	60	< 0,0001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,0001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Mercurio	02/12/2011	9,00	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	UNI EN 13211:2003+ UNI EN 1483:2008
	02/12/2011	10,12	63	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	02/12/2011	11,25	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Arsenico	02/12/2011	9,00	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	UNI EN 14385:2004
	02/12/2011	10,12	63	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	02/12/2011	11,25	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Piombo	02/12/2011	9,00	60	0,001	± 0,002	mg/Nm ³	0,11	± 0,16	g/h	UNI EN 14385:2004
	02/12/2011	10,12	63	0,001	± 0,002	mg/Nm ³	0,10	± 0,15	g/h	
	02/12/2011	11,25	60	0,002	± 0,002	mg/Nm ³	0,12	± 0,17	g/h	
	valori medi:			0,001	± 0,001	mg/Nm ³	0,11	± 0,09	g/h	
Cromo	02/12/2011	9,00	60	0,003	± 0,013	mg/Nm ³	0,2	± 1,0	g/h	UNI EN 14385:2004
	02/12/2011	10,12	63	0,004	± 0,018	mg/Nm ³	0,3	± 1,4	g/h	
	02/12/2011	11,25	60	0,002	± 0,007	mg/Nm ³	0,1	± 0,5	g/h	
	valori medi:			0,003	± 0,007	mg/Nm ³	0,2	± 0,6	g/h	
Rame	02/12/2011	9,00	60	0,001	± 0,004	mg/Nm ³	0,11	± 0,33	g/h	UNI EN 14385:2004
	02/12/2011	10,12	63	0,001	± 0,004	mg/Nm ³	0,10	± 0,31	g/h	
	02/12/2011	11,25	60	0,002	± 0,005	mg/Nm ³	0,12	± 0,35	g/h	
	valori medi:			0,001	± 0,002	mg/Nm ³	0,11	± 0,19	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

LAB N°0077

AZIENDA CON
SISTEMA DI GESTIONE QUALITÀ
UNI EN ISO 9001:2008
SISTEMA DI GESTIONE SICUREZZA
BS OHSAS 18001:2007
CERTIFICATI DA CERTIQUALITY

Membro degli Accordi di Mutuo Riconoscimento
EA, IAF e ILAC

Signatory of EA, IAF and ILAC
Mutual Recognition Agreements

Laboratorio: Via Europa, 5 - 27041 CASANOVA LONATI (Pavia) - Sede legale: Via Rota Candiani, 13 - 27043 BRONI (Pavia)
Tel. 0385.287128 (15 linee) - E-mail: info@labanalysis.it - Sito internet: http://www.labanalysis.it

Casanova Lonati, 16/02/2012

Rapporto di prova 1122913-001

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
Nichel	02/12/2011	9,00	60	< 0,001	-	mg/Nm³	-	-	-	UNI EN 14385:2004
	02/12/2011	10,12	63	< 0,001	-	mg/Nm³	-	-	-	
	02/12/2011	11,25	60	< 0,001	-	mg/Nm³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,001	-	mg/Nm³	-	-	-	
Vanadio	02/12/2011	9,00	60	< 0,001	-	mg/Nm³	-	-	-	UNI EN 14385:2004
	02/12/2011	10,12	63	< 0,001	-	mg/Nm³	-	-	-	
	02/12/2011	11,25	60	< 0,001	-	mg/Nm³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,001	-	mg/Nm³	-	-	-	
Zinco	02/12/2011	9,00	60	0,009	± 0,026	mg/Nm³	0,7	± 2,0	g/h	US EPA METHOD 29
	02/12/2011	10,12	63	0,007	± 0,020	mg/Nm³	0,5	± 1,6	g/h	
	02/12/2011	11,25	60	0,008	± 0,023	mg/Nm³	0,6	± 1,8	g/h	
	valori medi:			0,008	± 0,013	mg/Nm³	0,6	± 1,0	g/h	
Cromo ^{VI}	02/12/2011	9,00	60	< 0,010	-	mg/Nm³	-	-	-	NIOSH 7600 mod.
	02/12/2011	10,12	63	< 0,010	-	mg/Nm³	-	-	-	
	02/12/2011	11,25	60	< 0,010	-	mg/Nm³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,010	-	mg/Nm³	-	-	-	
Selenio	02/12/2011	9,00	60	< 0,001	-	mg/Nm³	-	-	-	US EPA METHOD 29
	02/12/2011	10,12	63	< 0,001	-	mg/Nm³	-	-	-	
	02/12/2011	11,25	60	< 0,001	-	mg/Nm³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,001	-	mg/Nm³	-	-	-	
Sostanze organiche volatili totali espresse come N-esano	05/12/2011	13,22	60	< 0,5	-	mg/Nm³	-	-	-	UNI EN 13649:2002
	05/12/2011	14,22	60	< 0,5	-	mg/Nm³	-	-	-	
	05/12/2011	15,22	60	< 0,5	-	mg/Nm³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,5	-	mg/Nm³	-	-	-	
Benzene	05/12/2011	13,22	60	< 0,5	-	mg/Nm³	-	-	-	UNI EN 13649:2002
	05/12/2011	14,22	60	< 0,5	-	mg/Nm³	-	-	-	
	05/12/2011	15,22	60	< 0,5	-	mg/Nm³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,5	-	mg/Nm³	-	-	-	
Idrogeno solforato	05/12/2011	11,20	60	< 0,05	-	mg/Nm³	-	-	-	EPA METHOD 15
	05/12/2011	12,20	60	< 0,05	-	mg/Nm³	-	-	-	
	05/12/2011	13,20	60	< 0,05	-	mg/Nm³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,05	-	mg/Nm³	-	-	-	
Microinquinanti organici (IPA)										
ossigeno secco medio durante il campionamento: 5,5 % ± 0,2										
Fluorantene	02/12/2011	9,05	180	< 0,000014	-	mg/Nm³	-	-	-	ISO 11338-1:2003 + ISO 11338-2:2003
Indeno(1,2,3-cd)pirene	02/12/2011	9,05	180	< 0,000008	-	mg/Nm³	-	-	-	
Benzo(b)fluorantene	02/12/2011	9,05	180	< 0,000021	-	mg/Nm³	-	-	-	
Benzo(k)fluorantene	02/12/2011	9,05	180	< 0,000007	-	mg/Nm³	-	-	-	
Benzo(a)pirene	02/12/2011	9,05	180	< 0,000015	-	mg/Nm³	-	-	-	
Benzo(g,h,i)perilene	02/12/2011	9,05	180	< 0,000012	-	mg/Nm³	-	-	-	
Somma microinquinanti organici (IPA) - considerando le concentrazioni al di sotto del limite di quantificazione pari al limite di quantificazione:				< 0,000076		mg/Nm³				
ossigeno secco medio durante il campionamento: 5,5 % ± 0,2										
Policlorobifenili totali (PCB)	02/12/2011	9,05	180	0,000033	± 0,000008	mg/Nm³	0,0029	± 0,0008	g/h	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