

Ns. rif. 1111851 -001 Casanova Lonati, lì 27 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 **E2** del Vs. insediamento produttivo in data 7 e 8 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 E2 (IMPIANTO THERMAL CRACKING)** EFFETTUATA NEI GIORNI 7 E 8 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 7 e 8 giugno 2011, una indagine analitica sull'emissione convogliata proveniente dal camino **E2**.

IMPIANTO THERMAL CRACKING

Emissione n°: **E2**

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 1111851-001.

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: 7 e 8 giugno 2011

Impianto: Thermal Cracking - Pot. > 100 MW

Emissione n°: **E2**

TSTC: impianto integrato Visbreaking-Thermal Cracking realizza processi basati su reazioni termiche producendo idrocarburi leggeri, gasolio da desolforare, bitume o base olio combustibile e residuo

HDS2: desolforazione gasoli

CLAUS: impianti di recupero zolfo

SCOT: trattamento gas di coda

Impianti Idrogeno: impianti di produzione idrogeno

Impianto CDP/EST: Impianto sperimentale CDP/EST, per valorizzare le frazioni petrolifere pesanti, attraverso idrottrattamento ad alta pressione e temperatura.

Matrice: aria - emissione da flusso gassoso convogliato

Prelievo a cura di: LabAnalysis srl

Impianto di abbattimento: nessuno

Sezione di misura: forma: circolare dimensione: diametro = 5 m area: 19,63 m²

Caratteristiche del processo: carica impianti in corrispondenza dell'attività di monitoraggio

Condizioni operative: TSTC: VB: 6000 to/giorno; TC 5000 to/giorno-assetto olio combustibile con Thermal Tar a riciclo
HDS2: 4600 to/giorno - assetto gasolio per autotrazione
CLAUS 2000: 1,5 to/giorno
CLAUS 2100: 1 to/giorno
CLAUS 2700: 0,2 to/giorno
Impianto Idrogeno U2200: 102 to/giorno
Impianto CDP/EST: non definito
Impianto CDP/EST: non definito
Rapporto Fuel Gas (F.G) su Fuel totale, calcolato come $FG/(FG+FO+Off\ Gas) = 0.39$
Rapporto Off gas su Fuel totale, calcolato come $Off\ gas/(FG+FO+Off\ Gas) = 0.6$

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

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

rilevi del: 7 giugno 2011

Temperatura atmosferica media durante le prove: 298 K
Pressione atmosferica media durante le prove: 100000 Pa
Composizione media del gas: 10,8% O₂ + 6,7 % CO₂ + 9,7 % H₂O + 72,8 % N₂
Massa molecolare media: 28,5 Kg/Kmole
Temperatura assoluta media del gas: 443 K
Pressione assoluta media del gas: 99760 Pa
Velocità media del flusso: 8,2 ± 0,8 m/s
Portata media fumi emessi umidi: 351800 ± 35532 Nm³/h
Portata media fumi emessi secchi: 317600 ± 41606 Nm³/h
Portata media fumi emessi secchi rif. 3% O₂: 158800 ± 21273 Nm³/h

rilevi del: 8 giugno 2011

Temperatura atmosferica media durante le prove: 298 K
Pressione atmosferica media durante le prove: 99900 Pa
Composizione media del gas: 10,8% O₂ + 6,7 % CO₂ + 9,7 % H₂O + 72,8 % N₂
Massa molecolare media: 28,5 Kg/Kmole
Temperatura assoluta media del gas: 441 K
Pressione statica media assoluta del gas: 99630 Pa
Velocità media del flusso: 8,3 ± 0,8 m/s
Portata media fumi emessi umidi: 357200 ± 36077 Nm³/h
Portata media fumi emessi secchi: 322600 ± 42261 Nm³/h
Portata media fumi emessi secchi rif. 3% O₂: 161300 ± 21608 Nm³/h

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, 27/07/2011

Rapporto di prova 1111851-001

pag.2 di 4

Caratteristiche dei campionamenti di polveri

Numero di diametri effettuati: 1

Numero di affondamenti per diametro: 9

Affondamenti con coefficienti di posizionamento della sonda pari rispettivamente a: 0,030 - 0,098 - 0,178 - 0,290 - 0,500 - 0,710 - 0,822 - 0,902 - 0,970.

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: 7 giugno 2011

data di fine prova: 27 luglio 2011

PARAMETRO	Data	Ora prelievo	Durata minuti	concentrazione rilevata valori secchi	IM	Unità di misura	Metodo
Ossigeno (O ₂)	08/06/2011	13,00	60	12,4	± 0,9	%	UNI EN 14789:2006
	08/06/2011	14,00	60	12,2	± 0,9	%	
	08/06/2011	15,00	60	12,3	± 0,9	%	
	valori medi:			12,3	± 0,5	%	
Diossido di carbonio (CO ₂)	08/06/2011	13,00	60	7,0	± 0,7	%	EPA n° 3A 1989
	08/06/2011	14,00	60	7,1	± 0,7	%	
	08/06/2011	15,00	60	7,1	± 0,7	%	
	valori medi:			7,0	± 0,4	%	

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	08/06/2011	10,01	60	33	± 14	mg/Nm ³	5374 ± 2342		g/h	UNI EN 13284-1:2003
	08/06/2011	11,09	60	34	± 14	mg/Nm ³	5458 ± 2379		g/h	
	08/06/2011	12,18	93	23	± 10	mg/Nm ³	3779 ± 1647		g/h	
	valori medi:			30	± 7	mg/Nm ³	4870 ± 1225		g/h	
Composti inorganici del cloro espressi come HCl	07/06/2011	12,37	86	0,64	± 0,16	mg/Nm ³	102 ± 28		g/h	UNI EN 1911:2010 #
	07/06/2011	14,17	60	0,67	± 0,17	mg/Nm ³	106 ± 29		g/h	
	07/06/2011	15,30	60	< 0,45	-	mg/Nm ³	-		-	
	valori medi:			0,59	± 0,09	mg/Nm ³	93 ± 15		g/h	
Composti inorganici del fluoro espressi come HF	07/06/2011	12,37	86	< 0,04	-	mg/Nm ³	-		-	ISO 15713:2006 #
	07/06/2011	14,17	60	< 0,05	-	mg/Nm ³	-		-	
	07/06/2011	15,30	60	< 0,05	-	mg/Nm ³	-		-	
	valori medi:			< 0,05	-	mg/Nm ³	-		-	
Ammoniaca	07/06/2011	12,37	86	7	± 4	mg/Nm ³	1139 ± 617		g/h	EPA CTM 027:1997 #
	07/06/2011	14,17	60	13	± 7	mg/Nm ³	2108 ± 1141		g/h	
	07/06/2011	15,30	60	15	± 8	mg/Nm ³	2395 ± 1296		g/h	
	valori medi:			12	± 4	mg/Nm ³	1881 ± 588		g/h	
Monossido di carbonio (CO)	08/06/2011	13,00	60	98	± 11	mg/Nm ³	15827 ± 2400		g/h	UNI EN 15058:2006
	08/06/2011	14,00	60	72	± 8	mg/Nm ³	11537 ± 1750		g/h	
	08/06/2011	15,00	60	70	± 8	mg/Nm ³	11328 ± 1718		g/h	
	valori medi:			80	± 5	mg/Nm ³	12897 ± 1129		g/h	
Ossidi di azoto (NO _x) come NO ₂	08/06/2011	13,00	60	178	± 23	mg/Nm ³	28741 ± 4646		g/h	UNI EN 14792:2006
	08/06/2011	14,00	60	190	± 24	mg/Nm ³	30577 ± 4943		g/h	
	08/06/2011	15,00	60	183	± 23	mg/Nm ³	29591 ± 4783		g/h	
	valori medi:			184	± 13	mg/Nm ³	29637 ± 2766		g/h	
Diossido di zolfo (SO ₂)	08/06/2011	13,00	60	733	± 73	mg/Nm ³	118194 ± 16715		g/h	UNI 10393:1995
	08/06/2011	14,00	60	751	± 75	mg/Nm ³	121189 ± 17139		g/h	
	08/06/2011	15,00	60	840	± 84	mg/Nm ³	135559 ± 19171		g/h	
	valori medi:			775	± 45	mg/Nm ³	124981 ± 10205		g/h	
Cadmio	07/06/2011	12,37	86	0,0001	± 0,0003	mg/Nm ³	0,019 ± 0,042		g/h	UNI EN 14385:2004
	07/06/2011	14,17	60	0,0002	± 0,0003	mg/Nm ³	0,024 ± 0,053		g/h	
	07/06/2011	15,30	60	0,0001	± 0,0003	mg/Nm ³	0,020 ± 0,044		g/h	
	valori medi:			0,0001	± 0,0002	mg/Nm ³	0,021 ± 0,027		g/h	
Mercurio	07/06/2011	12,37	86	0,001	± 0,001	mg/Nm ³	0,18 ± 0,22		g/h	UNI EN 13211:2003+ UNI EN 1483:2008
	07/06/2011	14,17	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-		-	
	07/06/2011	15,30	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-		-	
	valori medi:			0,001	± 0,001	mg/Nm ³	0,16 ± 0,12		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, 27/07/2011

Rapporto di prova 1111851-001

pag.3 di 4

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
Arsenico	07/06/2011	12,37	86	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	UNI EN 14385:2004
	07/06/2011	14,17	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	07/06/2011	15,30	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Piombo	07/06/2011	12,37	86	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	UNI EN 14385:2004
	07/06/2011	14,17	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	07/06/2011	15,30	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Cromo	07/06/2011	12,37	86	0,007	± 0,030	mg/Nm ³	1,1	± 4,8	g/h	UNI EN 14385:2004
	07/06/2011	14,17	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	07/06/2011	15,30	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			0,003	± 0,008	mg/Nm ³	0,5	± 1,2	g/h	
Rame	07/06/2011	12,37	86	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	UNI EN 14385:2004
	07/06/2011	14,17	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	07/06/2011	15,30	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Nichel	07/06/2011	12,37	86	0,053	± 0,207	mg/Nm ³	8	± 33	g/h	UNI EN 14385:2004
	07/06/2011	14,17	60	0,046	± 0,182	mg/Nm ³	7	± 29	g/h	
	07/06/2011	15,30	60	0,044	± 0,173	mg/Nm ³	7	± 27	g/h	
	valori medi:			0,048	± 0,108	mg/Nm ³	8	± 17	g/h	
Vanadio	07/06/2011	12,37	86	0,077	± 0,596	mg/Nm ³	12	± 95	g/h	UNI EN 14385:2004
	07/06/2011	14,17	60	0,070	± 0,537	mg/Nm ³	11	± 85	g/h	
	07/06/2011	15,30	60	0,060	± 0,459	mg/Nm ³	9	± 73	g/h	
	valori medi:			0,069	± 0,306	mg/Nm ³	11	± 49	g/h	
Zinco	07/06/2011	12,37	86	0,013	± 0,040	mg/Nm ³	2,1	± 6,4	g/h	US EPA METHOD 29
	07/06/2011	14,17	60	0,014	± 0,043	mg/Nm ³	2,3	± 6,9	g/h	
	07/06/2011	15,30	60	0,010	± 0,029	mg/Nm ³	1,5	± 4,6	g/h	
	valori medi:			0,013	± 0,022	mg/Nm ³	2,0	± 3,4	g/h	
Cromo ^{VI}	07/06/2011	12,37	86	< 0,002	-	mg/Nm ³	-	-	-	NIOSH 7600 mod.
	07/06/2011	14,17	60	< 0,002	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	07/06/2011	15,30	60	< 0,002	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,002	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Selenio	07/06/2011	12,37	86	0,001	± 0,004	mg/Nm ³	0,20	± 0,61	g/h	US EPA METHOD 29
	07/06/2011	14,17	60	< 0,001	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	07/06/2011	15,30	60	0,001	± 0,003	mg/Nm ³	0,17	± 0,51	g/h	
	valori medi:			0,001	± 0,002	mg/Nm ³	0,18	± 0,31	g/h	
Sostanze organiche volatili totali espresse come N-esano	07/06/2011	12,37	86	2,9	± 0,7	mg/Nm ³	454	± 118	g/h	UNI EN 13649:2002
	07/06/2011	14,17	60	1,4	± 0,3	mg/Nm ³	225	± 58	g/h	
	07/06/2011	15,30	60	2,2	± 0,5	mg/Nm ³	347	± 90	g/h	
	valori medi:			2,2	± 0,3	mg/Nm ³	342	± 51	g/h	
Benzene	07/06/2011	12,37	86	< 0,50	-	mg/Nm ³	-	-	-	UNI EN 13649:2002
	07/06/2011	14,17	60	< 0,50	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	07/06/2011	15,30	60	< 0,50	-	mg/Nm ³	-	-	-	
	valori medi:			< 0,50	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Particulate Matter <10 micrometers (PM10)	08/06/2011	10,01	60	28	± 9	mg/Nm ³	4528	± 1567	g/h	UNI EN 23210:2009
	08/06/2011	11,09	60	29	± 10	mg/Nm ³	4757	± 1647	g/h	
	08/06/2011	12,18	93	22	± 7	mg/Nm ³	3571	± 1236	g/h	
	valori medi:			27	± 5	mg/Nm ³	4285	± 856	g/h	
Microinquinanti organici (IPA)										
ossigeno secco medio durante il campionamento: 11,9 % ± 0,3										
Fluorantene	07/06/2011	10,16	88	< 0,000021	-	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	07/06/2011	10,16	88	< 0,000032	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Benzo(b)fluorantene	07/06/2011	10,16	88	< 0,000028	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Benzo(k)fluorantene	07/06/2011	10,16	88	< 0,000027	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Benzo(a)pirene	07/06/2011	10,16	88	< 0,000015	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Benzo(g,h,i)perilene	07/06/2011	10,16	88	< 0,000151	-	mg/Nm ³	-	-	-	
Somma microinquinanti organici (IPA) - considerando le concentrazioni al di sotto del limite di quantificazione pari al limite di quantificazione:				< 0,000274		mg/Nm ³				

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. 0385.287000 - 0385.287001 - 0385.287024 - Fax 0385.57311 - E-mail: info@labanalysis.it - Sito internet: http://www.labanalysis.it

Casanova Lonati, 27/07/2011

Rapporto di prova 1111851-001

pag.4 di 4

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
---------------------	------	--------------	---------------	--	----	------------------	---------------------------	----	------------------	--------

ossigeno secco medio durante il campionamento: 11,9 % ± 0,3										
Policlorobifenili totali (PCB)	07/06/2011	10,16	88	0,000009	± 0,000002	mg/Nm ³	0,0028	± 0,0007	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