



**Eni S.p.A. Energy Evolution
Green/Traditional Refining & Marketing
RAFFINERIA di LIVORNO**

Scarico SF2

Approfondimenti tecnici a seguito anomalia parametro Ferro

Livorno, 26/04/2021



Indice

1. INTRODUZIONE	3
2. DESCRIZIONE DELLO SCARICO SF2	4
3. IDENTIFICAZIONE DELLE CAUSE DELL'EVENTO.....	6
4. AZIONI IMPLEMENTATE	8
5. CONCLUSIONI.....	10



1. INTRODUZIONE

In data 20 gennaio 2021, nell'ambito delle attività di controllo ordinario ai sensi dell'Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA) della Centrale Termoelettrica (CTE) (DVA-DEC-0000018 del 25/01/11), ARPAT ha effettuato un campionamento delle acque reflue dello scarico SF2 (scarico acque saline nel Fosso Acque Salse).

Il campionamento è stato di tipo manuale istantaneo.

In data 2 marzo 2021 ARPAT ha comunicato di aver riscontrato, relativamente al parametro Ferro, una concentrazione pari a 4,1 mg/l ovvero superiore al valore di 2 mg/l stabilito dal D.Lgs.152/06.

A seguito di tale comunicazione, a partire dalla stessa giornata, in accordo all'AIA della CTE, lo scarico in uscita dalle vasche di neutralizzazione è stato deviato verso il sistema fognario di raffineria, nelle more dei necessari approfondimenti descritti ai paragrafi seguenti.



2. DESCRIZIONE DELLO SCARICO SF2

Lo scarico SF2 (scarico acque saline), recapitante nel corpo idrico Fosso delle Acque Salse, si origina dalle acque in uscita dai *batches* dei lavaggi dell'impianto di demineralizzazione e dalla salamoia proveniente dagli impianti di dissalazione della Centrale Termoelettrica.

L'acqua in ingresso in Raffineria, acquistata da ASA, gestore idrico locale, come acqua industriale, richiede una serie di trattamenti per poter essere utilizzata in Centrale per la produzione di vapore.

La prima fase di trattamento prevede l'aerazione nelle vasche PRE S001 A/B all'interno delle quali viene effettuato un dosaggio di ipoclorito di sodio. Nelle vasche si ha una precipitazione primaria dei solidi sospesi contenuti nell'acqua di alimento ed un'aerazione naturale e forzata per una prima parziale eliminazione di microrganismi e batteri.

L'acqua pre-areata è poi inviata a due chiarificatori a gravità (CH1 e CH2) dove viene trattata con agenti coagulanti e flocculanti per l'eliminazione dei solidi sospesi e di gran parte del carico organico.

I fanghi separati sul fondo dei chiarificatori vengono inviati ad un ispessitore e da questi ad un sistema di filtrazione e disidratazione per essere poi smaltiti come rifiuto presso impianti esterni autorizzati.

L'acqua chiarificata viene successivamente inviata in area CTE dove subisce i processi di ultrafiltrazione, dissalazione (per osmosi inversa), demineralizzazione e degasaggio per produzione di acqua caldaia.

Nella figura alla pagina seguente è riportata una rappresentazione schematica del trattamento subito dall'acqua industriale ASA in ingresso.



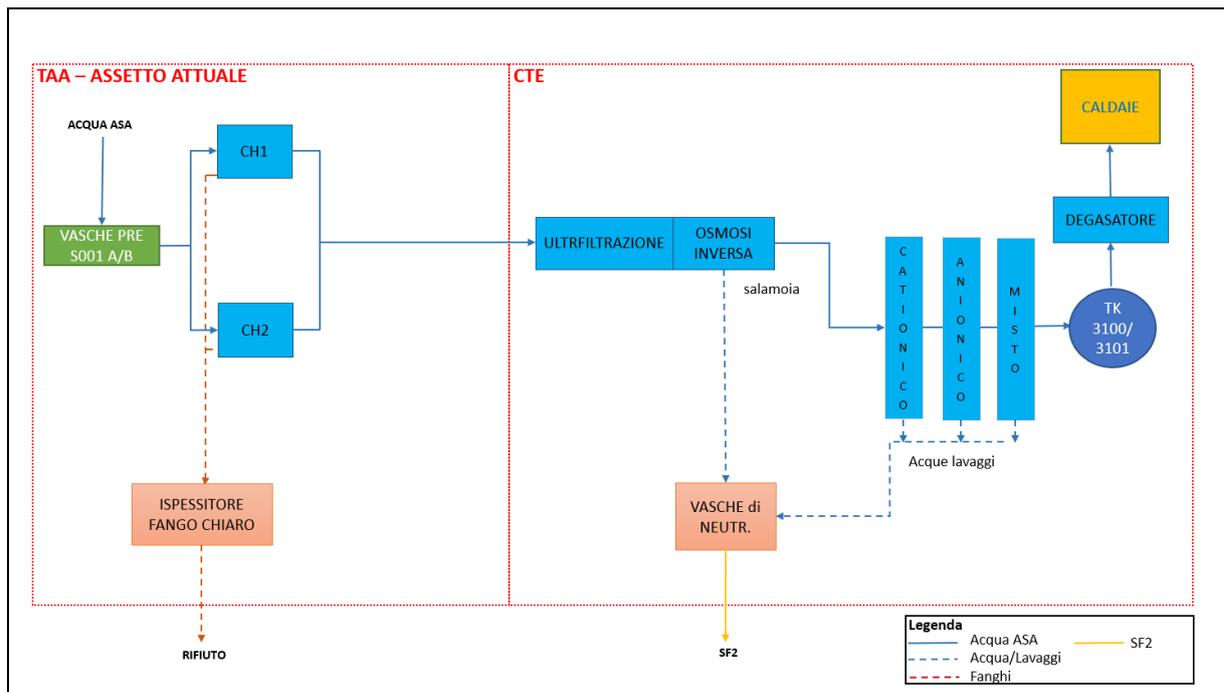


Figura 1: ciclo delle acque in ingresso

Le acque in uscita dai *batches* dei lavaggi dell'impianto di demineralizzazione e la salamoia proveniente dall'impianto di dissalazione (i.e. "acque saline") confluiscono alle vasche di neutralizzazione (denominate S201 e S202) da cui, una volta neutralizzate (con valore di pH stabile tra 6,5 e 8,5), sono scaricate nel Fosso delle Acque Salse tramite il punto SF2.

In accordo a quanto previsto dalla vigente AIA DVA-DEC-2011-0000018 del 25/01/2011, le acque saline non conformi possono essere inviate al sistema fognario di Raffineria e quindi all'impianto di trattamento delle acque effluenti TAE.

3. IDENTIFICAZIONE DELLE CAUSE DELL'EVENTO

Dalle analisi finora condotte si ritiene presumibile che l'origine dell'anomalia che ha determinato il superamento del VLE rilevato durante il campionamento effettuato da ARPAT sia il trascinarsi di minime quantità di residui di ossidi di ferro presenti nella tubazione che dalle vasche di neutralizzazione della Centrale Termoelettrica conduce allo scarico SF2 (non sono stati riscontrati valori anomali di Ferro nell'acqua campionata in uscita dalle vasche di neutralizzazione - vedi par.4).

I residui di ossidi di ferro derivano presumibilmente da processi di corrosione della tubazione originati dalle modalità di utilizzo discontinuo della stessa.

Quando il collettore non è in fase di scarico, difatti, le zone alte si svuotano per gravità e rimangono in presenza di ossigeno (mentre le zone più basse rimangono costantemente in presenza di acqua) con possibilità di attivazione di processi corrosivi.

Nelle attività di approfondimento svolte è stato anche riscontrato che valori elevati di Ferro (superiori, in concentrazione, al limite prescritto per lo scarico pari a 2 mg/l) sono già presenti nelle acque in ingresso in raffineria.

Nella sottostante tabella sono riportati i risultati delle analisi effettuate ed in Allegato 1 i relativi rapporti di prova.

Data prelievo	Fe (mg/l)
04/03/2021	3,24
11/03/2021	2,39
15/03/2021	2,51
24/03/2021	0,66
01/04/2021	0,65
08/04/2021	0,47
14/04/2021	2,91

Tabella 1 Concentrazione del parametro Fe nell'acqua ASA di acquisto
(metodo: UNI EN ISO 15587-1:2002 + UNI EN ISO 17294-2:2016)

L'acqua industriale in ingresso (acquistata da ASA) subisce una serie di trattamenti finalizzati all'ottenimento delle caratteristiche richieste per il suo utilizzo per la produzione di vapore. Tali trattamenti prevedono anche la rimozione del Ferro.



In particolare, nelle vasche di aerazione il Ferro viene ossidato e nei chiarificatori precipita nel fango come Idrossido di Ferro.

Nel processo di ultrafiltrazione il Ferro ancora presente nell'acqua viene ossidato e captato così come avviene anche nel successivo processo di osmosi inversa.

Nonostante nei processi sopra descritti avvenga la rimozione del Ferro dall'acqua, qualora in ingresso le concentrazioni siano alte, è possibile riscontrarne la presenza anche nella salamoia dell'impianto di osmosi inversa e conseguentemente nelle vasche di neutralizzazione e poi allo scarico.

La presenza di Ferro nello scarico SF2 è pertanto fisiologica.

L'elevato valore riscontrato nel campione analizzato da ARPAT è invece riconducibile a quanto evidenziato in precedenza in relazione alla tubazione che dalle vasche di neutralizzazione conduce allo scarico SF2.



4. AZIONI IMPLEMENTATE

Come indicato al par.1, non appena ricevuta da ARPAT la comunicazione del valore anomalo di Ferro, lo scarico in uscita dalle vasche di neutralizzazione è stato deviato verso il sistema fognario di raffineria, come esplicitamente previsto dall'AIA della CTE.

In tale assetto le acque subiscono tra l'altro un ulteriore trattamento di abbattimento degli inquinanti nell'impianto TAE di Raffineria. Tale configurazione risulta pertanto cautelativa rispetto a quella dello scarico autorizzato ed operativo prima dell'evento.

Sono state effettuate analisi volte alla determinazione del Ferro sullo scarico in uscita dalle vasche di neutralizzazione (prima dell'immissione nella rete fognaria di raffineria).

Nella sottostante tabella sono riportati i risultati delle analisi effettuate ed in Allegato 2 i relativi rapporti di prova che evidenziano il rispetto del valore limite di 2 mg/l stabilito dalla normativa per lo scarico in corpo idrico superficiale.

Data prelievo	Fe (mg/l)
08/03/2021	0,3
12/04/2021	0,61

Tabella 2 Concentrazione del parametro Fe in uscita dalle vasche di neutralizzazione (metodo: UNI EN ISO 15587-1:2002 + UNI EN ISO 17294-2:2016)

Sulla base dei risultati ottenuti la problematica dell'elevata concentrazione di Ferro nelle acque provenienti dalla CTE risulta pertanto superata.

Lo scarico nel corpo idrico mediante il punto di scarico SF2 resterà tuttavia non attivo per il tempo necessario allo svolgimento di ulteriori verifiche tecniche sulla linea di trasferimento al fine di individuare eventuali possibili interventi volti a migliorare ulteriormente il livello di prevenzione dei fenomeni riscontrati sulla linea.

Come ulteriore azione è stata effettuata un'ispezione completa della linea che dalle vasche di neutralizzazione della Centrale Termoelettrica conduce allo scarico SF2 (di lunghezza pari a circa 1,3 km), all'interno della quale si sono presumibilmente formate e depositate minime quantità di ossidi di ferro che hanno poi determinato l'anomalia riscontrata.

Per tale ispezione sono state utilizzate due tecniche differenti:

- ✓ controllo manuale ad ultrasuoni con scansioni in continuo delle superfici d'esame;



- ✓ controllo ad onde guidate (*long range guided wave*), complementare al controllo manuale ad ultrasuoni.

I risultati di tale ispezione hanno confermato l'ipotesi della presenza di depositi di ossidi di ferro che possono avere influenzato l'analisi delle acque di scarico.

È stato pertanto avviato uno studio volto a ripristinare la corretta fruibilità della linea prendendo in esame le diverse possibili alternative come:

- ✓ la pulizia, il relining o addirittura il rifacimento parziale (in vetroresina) di alcuni tratti oggi in acciaio al carbonio;
- ✓ l'impiego di inibitori di corrosione;
- ✓ l'impiego di sistemi di filtrazione dell'acqua, ecc.

Lo studio è previsto concludersi entro il 30 giugno con l'indicazione di soluzioni tecniche, tempistiche di realizzazione e relativi costi.

Le azioni individuate saranno successivamente implementate e delle stesse verrà fornita informativa in successive comunicazioni di aggiornamento.



5. CONCLUSIONI

A seguito della comunicazione da parte di ARPAT di un valore anomalo del parametro Ferro riscontrato sullo scarico SF2, lo stesso, in accordo a quanto previsto dall'AIA, è stato deviato verso l'impianto TAE, nelle more degli approfondimenti che sono stati poi effettuati.

Tali approfondimenti hanno permesso di identificare minime quantità di residui di ossidi di ferro nella tubazione di collegamento tra le vasche di neutralizzazione e lo scarico SF2 come la sorgente dell'anomalia.

Attualmente lo scarico è caratterizzato da parametri conformi a quelli prescritti: le analisi condotte immediatamente a valle delle vasche hanno infatti restituito valori del Ferro sempre inferiori al valore limite previsto dalla normativa.

L'anomalia dello scarico che ha determinato l'evento di eccedenza del parametro Ferro è da considerarsi pertanto superata.

Sono in corso approfondimenti che permetteranno di individuare le migliori modalità di gestione della linea. Nelle more del completamento di tali studi di approfondimento, in linea con il provvedimento di AIA ed in un'ottica di prevenzione, si ritiene opportuno mantenere l'assetto di scarico attuale.



Allegato 1



Spettabile:
ENI SPA - REFINING & MARKETING AND
CHEMICALS
RAFFINERIA DI LIVORNO
VIA AURELIA, 7
57017 COLLESALVETTI (LI)

Identificazione:	Ingresso acqua ASA industriale
Data e ora prelievo:	04/03/2021 15:00
Data Ricezione:	05/03/2021
Data rapporto di prova:	19/04/2021
Matrice:	Acqua di scarico
Verbale di campionamento:	051292FR
Luogo di campionamento:	Raffineria di Livorno
Campionatore	Iudicone Giuseppe - LabAnalysis srl
Responsabilità ritiro/trasporto	Laboratorio
Condizioni di trasporto:	refrigerato
Metodo di campionamento:	APAT CNR IRSA 1030 Man 29 2003 + APAT CNR IRSA 6010 Man 29 2003 (istantaneo)

Prova Metodo	U.M.	Risultato e IM	Inizio-Fine Prova
Metalli			
ferro [PV] UNI EN ISO 15587-1:2002 + UNI EN ISO 17294-2:2016	mg/l	3,24±0,81	11/03/21-11/03/21

Le informazioni sottolineate sono fornite dal cliente, il laboratorio ne declina la responsabilità.

* = le prove così contrassegnate non sono accreditate da Accredia.

U.M. = unità di misura

N/A = non applicabile

"<x" = indica un valore inferiore a MDL corretto per i fattori di scala (pesate, diluizioni); MDL = limite di rilevabilità: individua un intervallo di confidenza dello zero ad un livello di probabilità del 99%.

Nel caso di metodi che prevedono fasi di preconcentrazione e purificazione, ove non espressamente indicato, il recupero è da intendersi compreso all'interno dei limiti di accettabilità specifici previsti dal metodo di prova o dalla normativa vigente. Ove non espressamente indicato, il recupero non è stato utilizzato nei calcoli.

Le sommatorie di più composti, ove non espressamente indicato, sono state calcolate con il criterio lower bound; MDL della somma si riferisce al composto meno sensibile.

IM = Incertezza estesa associata alla misura con fattore di copertura K=2 e ad un livello di fiducia del 95% per valori quantificati maggiori del LOQ. I valori compresi tra MDL e LOQ sono dichiarati presenti con un livello di probabilità del 99% ma ad essi non viene associata l'incertezza a di misura.

LA_ENV_COA_R62.RPT

Questo Rapporto di Prova riguarda solo il campione sottoposto a prova; nel caso in cui il Laboratorio non sia responsabile del campionamento, il Rapporto di Prova riguarda solo il campione sottoposto a prova così come ricevuto.

Il Rapporto di Prova non può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta da parte del Responsabile del Laboratorio LabAnalysis s.r.l.

[BR] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Brindisi. LabAnalysis s.r.l., Cittadella della Ricerca, ed.6, S.S.7 per Mesagne, 72100, Brindisi.

[CA] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Cagliari. LabAnalysis s.r.l., Località Is Coras, 09028, Cagliari.

[GE] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Genova. LabAnalysis s.r.l., Via Isocorte 16, 16164, Genova.

[MM] = analisi eseguita sulla stazione mobile LabAnalysis s.r.l.

[PV] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Casanova Lonati. LabAnalysis s.r.l., Via Europa 5, 27041, Pavia.

[PZ] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Grumento Nova. LabAnalysis s.r.l., Via T. Morlino, 23, 85050, Potenza.

[VI] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Nove. LabAnalysis s.r.l., Via dell'Olmo, 2/1, 36055, Vicenza.

Responsabile Area Microbiologia
Ordine Nazionale dei Biologi Albo professionale n 057790
Dr.ssa Laura Castagna

Il Responsabile del Laboratorio
Ordine dei Chimici della Provincia di Pavia n 236 A
Prof. Luigino Maggi

Fine rapporto di prova

Spettabile:
ENI SPA - REFINING & MARKETING AND
CHEMICALS
RAFFINERIA DI LIVORNO
VIA AURELIA, 7
57017 COLLESALVETTI (LI)

Identificazione:	Ingresso acqua ASA industriale
Data e ora prelievo:	11/03/2021 16:00
Data Ricezione:	12/03/2021
Data rapporto di prova:	19/04/2021
Matrice:	Acqua di scarico
Verbale di campionamento:	051759FR
Luogo di campionamento:	Raffineria di Livorno
Campionatore	Iudicone Giuseppe - LabAnalysis srl
Responsabilità ritiro/trasporto	Laboratorio
Condizioni di trasporto:	refrigerato
Metodo di campionamento:	APAT CNR IRSA 1030 Man 29 2003 + APAT CNR IRSA 6010 Man 29 2003 (istantaneo)

Prova Metodo	U.M.	Risultato e IM	Inizio-Fine Prova
Metalli			
ferro [PV] UNI EN ISO 15587-1:2002 + UNI EN ISO 17294-2:2016	mg/l	2,39±0,60	22/03/21-22/03/21

Le informazioni sottolineate sono fornite dal cliente, il laboratorio ne declina la responsabilità.

* = le prove così contrassegnate non sono accreditate da Accredia.

U.M. = unità di misura

N/A = non applicabile

"<x" = indica un valore inferiore a MDL corretto per i fattori di scala (pesate, diluizioni); MDL = limite di rilevabilità: individua un intervallo di confidenza dello zero ad un livello di probabilità del 99%.

Nel caso di metodi che prevedono fasi di preconcentrazione e purificazione, ove non espressamente indicato, il recupero è da intendersi compreso all'interno dei limiti di accettabilità specifici previsti dal metodo di prova o dalla normativa vigente. Ove non espressamente indicato, il recupero non è stato utilizzato nei calcoli.

Le sommatorie di più composti, ove non espressamente indicato, sono state calcolate con il criterio lower bound; MDL della somma si riferisce al composto meno sensibile.

IM = Incertezza estesa associata alla misura con fattore di copertura K=2 e ad un livello di fiducia del 95% per valori quantificati maggiori del LOQ. I valori compresi tra MDL e LOQ sono dichiarati presenti con un livello di probabilità del 99% ma ad essi non viene associata l'incertezza di misura.

LA_ENV_COA_R62.RPT

Questo Rapporto di Prova riguarda solo il campione sottoposto a prova; nel caso in cui il Laboratorio non sia responsabile del campionamento, il Rapporto di Prova riguarda solo il campione sottoposto a prova così come ricevuto.

Il Rapporto di Prova non può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta da parte del Responsabile del Laboratorio LabAnalysis s.r.l.

[BR] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Brindisi. LabAnalysis s.r.l., Cittadella della Ricerca, ed.6, S.S.7 per Mesagne, 72100, Brindisi.

[CA] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Cagliari. LabAnalysis s.r.l., Località Is Coras, 09028, Cagliari.

[GE] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Genova. LabAnalysis s.r.l., Via Isocorte 16, 16164, Genova.

[MM] = analisi eseguita sulla stazione mobile LabAnalysis s.r.l.

[PV] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Casanova Lonati. LabAnalysis s.r.l., Via Europa 5, 27041, Pavia.

[PZ] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Grumento Nova. LabAnalysis s.r.l., Via T. Morlino, 23, 85050, Potenza.

[VI] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Nove. LabAnalysis s.r.l., Via dell'Olmo, 2/1, 36055, Vicenza.

Responsabile Area Microbiologia
Ordine Nazionale dei Biologi Albo professionale n 057790
Dr.ssa Laura Castagna

Il Responsabile del Laboratorio
Ordine dei Chimici della Provincia di Pavia n 236 A
Prof. Luigino Maggi

Fine rapporto di prova

Spettabile:
ENI SPA - REFINING & MARKETING AND
CHEMICALS
RAFFINERIA DI LIVORNO
VIA AURELIA, 7
57017 COLLESALVETTI (LI)

Identificazione:	Ingresso acqua ASA industriale
Data e ora prelievo:	15/03/2021 14:45
Data Ricezione:	16/03/2021
Data rapporto di prova:	19/04/2021
Matrice:	Acqua di scarico
Verbale di campionamento:	052355FR
Luogo di campionamento:	Raffineria di Livorno
Campionatore	Iudicone Giuseppe - LabAnalysis srl
Responsabilità ritiro/trasporto	Laboratorio
Condizioni di trasporto:	refrigerato
Metodo di campionamento:	APAT CNR IRSA 1030 Man 29 2003 + APAT CNR IRSA 6010 Man 29 2003 (istantaneo)

Prova Metodo	U.M.	Risultato e IM	Inizio-Fine Prova
Metalli			
ferro [PV] UNI EN ISO 15587-1:2002 + UNI EN ISO 17294-2:2016	mg/l	2,51±0,63	22/03/21-22/03/21

Le informazioni sottolineate sono fornite dal cliente, il laboratorio ne declina la responsabilità.

* = le prove così contrassegnate non sono accreditate da Accredia.

U.M. = unità di misura

N/A = non applicabile

"<x" = indica un valore inferiore a MDL corretto per i fattori di scala (pesate, diluizioni); MDL = limite di rilevabilità: individua un intervallo di confidenza dello zero ad un livello di probabilità del 99%.

Nel caso di metodi che prevedono fasi di preconcentrazione e purificazione, ove non espressamente indicato, il recupero è da intendersi compreso all'interno dei limiti di accettabilità specifici previsti dal metodo di prova o dalla normativa vigente. Ove non espressamente indicato, il recupero non è stato utilizzato nei calcoli.

Le sommatorie di più composti, ove non espressamente indicato, sono state calcolate con il criterio lower bound; MDL della somma si riferisce al composto meno sensibile.

IM = Incertezza estesa associata alla misura con fattore di copertura K=2 e ad un livello di fiducia del 95% per valori quantificati maggiori del LOQ. I valori compresi tra MDL e LOQ sono dichiarati presenti con un livello di probabilità del 99% ma ad essi non viene associata l'incertezza di misura.

LA_ENV_COA_R62.RPT

Questo Rapporto di Prova riguarda solo il campione sottoposto a prova; nel caso in cui il Laboratorio non sia responsabile del campionamento, il Rapporto di Prova riguarda solo il campione sottoposto a prova così come ricevuto.

Il Rapporto di Prova non può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta da parte del Responsabile del Laboratorio LabAnalysis s.r.l.

[BR] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Brindisi. LabAnalysis s.r.l., Cittadella della Ricerca, ed.6, S.S.7 per Mesagne, 72100, Brindisi.

[CA] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Cagliari. LabAnalysis s.r.l., Località Is Coras, 09028, Cagliari.

[GE] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Genova. LabAnalysis s.r.l., Via Isocorte 16, 16164, Genova.

[MM] = analisi eseguita sulla stazione mobile LabAnalysis s.r.l.

[PV] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Casanova Lonati. LabAnalysis s.r.l., Via Europa 5, 27041, Pavia.

[PZ] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Grumento Nova. LabAnalysis s.r.l., Via T. Morlino, 23, 85050, Potenza.

[VI] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Nove. LabAnalysis s.r.l., Via dell'Olmo, 2/1, 36055, Vicenza.

Responsabile Area Microbiologia
Ordine Nazionale dei Biologi Albo professionale n 057790
Dr.ssa Laura Castagna

Il Responsabile del Laboratorio
Ordine dei Chimici della Provincia di Pavia n 236 A
Prof. Luigino Maggi

Fine rapporto di prova

Spettabile:
ENI SPA - REFINING & MARKETING AND
CHEMICALS
RAFFINERIA DI LIVORNO
VIA AURELIA, 7
57017 COLLESALVETTI (LI)

Identificazione:	Ingresso acqua ASA industriale
Data e ora prelievo:	24/03/2021 14:15
Data Ricezione:	25/03/2021
Data rapporto di prova:	19/04/2021
Matrice:	Acqua di scarico
Verbale di campionamento:	053653FR
Luogo di campionamento:	Raffineria di Livorno
Campionatore	Cagnes Paolo - LabAnalysis srl
Responsabilità ritiro/trasporto	Laboratorio
Condizioni di trasporto:	refrigerato
Metodo di campionamento:	APAT CNR IRSA 1030 Man 29 2003 + APAT CNR IRSA 6010 Man 29 2003 (istantaneo)

Prova Metodo	U.M.	Risultato e IM	Inizio-Fine Prova
Metalli			
ferro [PV] UNI EN ISO 15587-1:2002 + UNI EN ISO 17294-2:2016	mg/l	0,66±0,16	29/03/21-29/03/21

Le informazioni sottolineate sono fornite dal cliente, il laboratorio ne declina la responsabilità.

* = le prove così contrassegnate non sono accreditate da Accredia.

U.M. = unità di misura

N/A = non applicabile

"<x" = indica un valore inferiore a MDL corretto per i fattori di scala (pesate, diluizioni); MDL = limite di rilevabilità: individua un intervallo di confidenza dello zero ad un livello di probabilità del 99%.

Nel caso di metodi che prevedono fasi di preconcentrazione e purificazione, ove non espressamente indicato, il recupero è da intendersi compreso all'interno dei limiti di accettabilità specifici previsti dal metodo di prova o dalla normativa vigente. Ove non espressamente indicato, il recupero non è stato utilizzato nei calcoli.

Le sommatorie di più composti, ove non espressamente indicato, sono state calcolate con il criterio lower bound; MDL della somma si riferisce al composto meno sensibile.

IM = Incertezza estesa associata alla misura con fattore di copertura K=2 e ad un livello di fiducia del 95% per valori quantificati maggiori del LOQ. I valori compresi tra MDL e LOQ sono dichiarati presenti con un livello di probabilità del 99% ma ad essi non viene associata l'incertezza di misura.

LA_ENV_COA_R62.RPT

Questo Rapporto di Prova riguarda solo il campione sottoposto a prova; nel caso in cui il Laboratorio non sia responsabile del campionamento, il Rapporto di Prova riguarda solo il campione sottoposto a prova così come ricevuto.

Il Rapporto di Prova non può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta da parte del Responsabile del Laboratorio LabAnalysis s.r.l.

[BR] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Brindisi. LabAnalysis s.r.l., Cittadella della Ricerca, ed.6, S.S.7 per Mesagne, 72100, Brindisi.

[CA] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Cagliari. LabAnalysis s.r.l., Località Is Coras, 09028, Cagliari.

[GE] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Genova. LabAnalysis s.r.l., Via Isocorte 16, 16164, Genova.

[MM] = analisi eseguita sulla stazione mobile LabAnalysis s.r.l.

[PV] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Casanova Lonati. LabAnalysis s.r.l., Via Europa 5, 27041, Pavia.

[PZ] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Grumento Nova. LabAnalysis s.r.l., Via T. Morlino, 23, 85050, Potenza.

[VI] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Nove. LabAnalysis s.r.l., Via dell'Olmo, 2/1, 36055, Vicenza.

Responsabile Area Microbiologia
Ordine Nazionale dei Biologi Albo professionale n 057790
Dr.ssa Laura Castagna

Il Responsabile del Laboratorio
Ordine dei Chimici della Provincia di Pavia n 236 A
Prof. Luigino Maggi

Fine rapporto di prova

Spettabile:
ENI SPA - REFINING & MARKETING AND
CHEMICALS
RAFFINERIA DI LIVORNO
VIA AURELIA, 7
57017 COLLESALVETTI (LI)

Identificazione: **Ingresso acqua ASA industriale**
Data e ora prelievo: 01/04/2021 15:00
Data Ricezione: 02/04/2021
Data rapporto di prova: 19/04/2021
Matrice: Acqua di scarico
Verbale di campionamento: 055705FR
Luogo di campionamento: Raffineria di Livorno
Campionatore: Cagnes Paolo - LabAnalysis srl
Responsabilità ritiro/trasporto: Laboratorio
Condizioni di trasporto: refrigerato
Metodo di campionamento: APAT CNR IRSA 1030 Man 29 2003
(istantaneo)

Prova Metodo	U.M.	Risultato e IM	Inizio-Fine Prova
Metalli			
ferro [PV] UNI EN ISO 15587-1:2002 + UNI EN ISO 17294-2:2016	mg/l	0,65±0,16	06/04/21-06/04/21

Le informazioni sottolineate sono fornite dal cliente, il laboratorio ne declina la responsabilità.

* = le prove così contrassegnate non sono accreditate da Accredia.

U.M. = unità di misura

N/A = non applicabile

"<x" = indica un valore inferiore a MDL corretto per i fattori di scala (pesate, diluizioni); MDL = limite di rilevabilità: individua un intervallo di confidenza dello zero ad un livello di probabilità del 99%.

Nel caso di metodi che prevedono fasi di preconcentrazione e purificazione, ove non espressamente indicato, il recupero è da intendersi compreso all'interno dei limiti di accettabilità specifici previsti dal metodo di prova o dalla normativa vigente. Ove non espressamente indicato, il recupero non è stato utilizzato nei calcoli.

Le sommatorie di più composti, ove non espressamente indicato, sono state calcolate con il criterio lower bound; MDL della somma si riferisce al composto meno sensibile.

IM = Incertezza estesa associata alla misura con fattore di copertura K=2 e ad un livello di fiducia del 95% per valori quantificati maggiori del LOQ. I valori compresi tra MDL e LOQ sono dichiarati presenti con un livello di probabilità del 99% ma ad essi non viene associata l'incertezza di misura.

LA_ENV_COA_R62.RPT

Questo Rapporto di Prova riguarda solo il campione sottoposto a prova; nel caso in cui il Laboratorio non sia responsabile del campionamento, il Rapporto di Prova riguarda solo il campione sottoposto a prova così come ricevuto.

Il Rapporto di Prova non può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta da parte del Responsabile del Laboratorio LabAnalysis s.r.l.

[BR] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Brindisi. LabAnalysis s.r.l., Cittadella della Ricerca, ed.6, S.S.7 per Mesagne, 72100, Brindisi.

[CA] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Cagliari. LabAnalysis s.r.l., Località Is Coras, 09028, Cagliari.

[GE] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Genova. LabAnalysis s.r.l., Via Isocorte 16, 16164, Genova.

[MM] = analisi eseguita sulla stazione mobile LabAnalysis s.r.l.

[PV] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Casanova Lonati. LabAnalysis s.r.l., Via Europa 5, 27041, Pavia.

[PZ] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Grumento Nova. LabAnalysis s.r.l., Via T. Morlino, 23, 85050, Potenza.

[VI] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Nove. LabAnalysis s.r.l., Via dell'Olmo, 2/1, 36055, Vicenza.

Il Responsabile del Laboratorio
Ordine dei Chimici della Provincia di Pavia n 236 A
Prof. Luigino Maggi

Fine rapporto di prova

Spettabile:
ENI SPA - REFINING & MARKETING AND
CHEMICALS
RAFFINERIA DI LIVORNO
VIA AURELIA, 7
57017 COLLESALVETTI (LI)

Identificazione: **Ingresso acqua ASA industriale**
Data e ora prelievo: 08/04/2021 15:00
Data Ricezione: 09/04/2021
Data rapporto di prova: 19/04/2021
Matrice: Acqua di scarico
Verbale di campionamento: 056953FR
Luogo di campionamento: Raffineria di Livorno
Campionatore: Cagnes Paolo - LabAnalysis srl
Responsabilità ritiro/trasporto: Laboratorio
Condizioni di trasporto: refrigerato
Metodo di campionamento: APAT CNR IRSA 1030 Man 29 2003
(istantaneo)

Prova Metodo	U.M.	Risultato e IM	Inizio-Fine Prova
Metalli			
ferro [PV] UNI EN ISO 15587-1:2002 + UNI EN ISO 17294-2:2016	mg/l	0,47±0,12	12/04/21-12/04/21

Le informazioni sottolineate sono fornite dal cliente, il laboratorio ne declina la responsabilità.

* = le prove così contrassegnate non sono accreditate da Accredia.

U.M. = unità di misura

N/A = non applicabile

"<x" = indica un valore inferiore a MDL corretto per i fattori di scala (pesate, diluizioni); MDL = limite di rilevabilità: individua un intervallo di confidenza dello zero ad un livello di probabilità del 99%.

Nel caso di metodi che prevedono fasi di preconcentrazione e purificazione, ove non espressamente indicato, il recupero è da intendersi compreso all'interno dei limiti di accettabilità specifici previsti dal metodo di prova o dalla normativa vigente. Ove non espressamente indicato, il recupero non è stato utilizzato nei calcoli.

Le sommatorie di più composti, ove non espressamente indicato, sono state calcolate con il criterio lower bound; MDL della somma si riferisce al composto meno sensibile.

IM = Incertezza estesa associata alla misura con fattore di copertura K=2 e ad un livello di fiducia del 95% per valori quantificati maggiori del LOQ. I valori compresi tra MDL e LOQ sono dichiarati presenti con un livello di probabilità del 99% ma ad essi non viene associata l'incertezza di misura.

LA_ENV_COA_R62.RPT

Questo Rapporto di Prova riguarda solo il campione sottoposto a prova; nel caso in cui il Laboratorio non sia responsabile del campionamento, il Rapporto di Prova riguarda solo il campione sottoposto a prova così come ricevuto.

Il Rapporto di Prova non può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta da parte del Responsabile del Laboratorio LabAnalysis s.r.l.

[BR] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Brindisi. LabAnalysis s.r.l., Cittadella della Ricerca, ed.6, S.S.7 per Mesagne, 72100, Brindisi.

[CA] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Cagliari. LabAnalysis s.r.l., Località Is Coras, 09028, Cagliari.

[GE] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Genova. LabAnalysis s.r.l., Via Isocorte 16, 16164, Genova.

[MM] = analisi eseguita sulla stazione mobile LabAnalysis s.r.l.

[PV] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Casanova Lonati. LabAnalysis s.r.l., Via Europa 5, 27041, Pavia.

[PZ] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Grumento Nova. LabAnalysis s.r.l., Via T. Morlino, 23, 85050, Potenza.

[VI] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Nove. LabAnalysis s.r.l., Via dell'Olmo, 2/1, 36055, Vicenza.

Il Responsabile del Laboratorio
Ordine dei Chimici della Provincia di Pavia n 236 A
Prof. Luigino Maggi

Fine rapporto di prova

Spettabile:
ENI SPA - REFINING & MARKETING AND
CHEMICALS
RAFFINERIA DI LIVORNO
VIA AURELIA, 7
57017 COLLESALVETTI (LI)

Identificazione: **Ingresso acqua ASA industriale**
Data e ora prelievo: 14/04/2021 11:00
Data Ricezione: 15/04/2021
Data rapporto di prova: 19/04/2021
Matrice: Acqua di scarico
Verbale di campionamento: 057379FR
Luogo di campionamento: Raffineria di Livorno
Campionatore: Cagnes Paolo - LabAnalysis srl
Responsabilità ritiro/trasporto: Laboratorio
Condizioni di trasporto: refrigerato
Metodo di campionamento: APAT CNR IRSA 1030 Man 29 2003
(istantaneo)

Prova Metodo	U.M.	Risultato e IM	Inizio-Fine Prova
Metalli			
ferro [PV] UNI EN ISO 15587-1:2002 + UNI EN ISO 17294-2:2016	mg/l	2,91±0,73	16/04/21-16/04/21

Le informazioni sottolineate sono fornite dal cliente, il laboratorio ne declina la responsabilità.

* = le prove così contrassegnate non sono accreditate da Accredia.

U.M. = unità di misura

N/A = non applicabile

"<x" = indica un valore inferiore a MDL corretto per i fattori di scala (pesate, diluizioni); MDL = limite di rilevabilità: individua un intervallo di confidenza dello zero ad un livello di probabilità del 99%.

Nel caso di metodi che prevedono fasi di preconcentrazione e purificazione, ove non espressamente indicato, il recupero è da intendersi compreso all'interno dei limiti di accettabilità specifici previsti dal metodo di prova o dalla normativa vigente. Ove non espressamente indicato, il recupero non è stato utilizzato nei calcoli.

Le sommatorie di più composti, ove non espressamente indicato, sono state calcolate con il criterio lower bound; MDL della somma si riferisce al composto meno sensibile.

IM = Incertezza estesa associata alla misura con fattore di copertura K=2 e ad un livello di fiducia del 95% per valori quantificati maggiori del LOQ. I valori compresi tra MDL e LOQ sono dichiarati presenti con un livello di probabilità del 99% ma ad essi non viene associata l'incertezza a di misura.

LA_ENV_COA_R62.RPT

Questo Rapporto di Prova riguarda solo il campione sottoposto a prova; nel caso in cui il Laboratorio non sia responsabile del campionamento, il Rapporto di Prova riguarda solo il campione sottoposto a prova così come ricevuto.

Il Rapporto di Prova non può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta da parte del Responsabile del Laboratorio LabAnalysis s.r.l.

[BR] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Brindisi. LabAnalysis s.r.l., Cittadella della Ricerca, ed.6, S.S.7 per Mesagne, 72100, Brindisi.

[CA] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Cagliari. LabAnalysis s.r.l., Località Is Coras, 09028, Cagliari.

[GE] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Genova. LabAnalysis s.r.l., Via Isocorte 16, 16164, Genova.

[MM] = analisi eseguita sulla stazione mobile LabAnalysis s.r.l.

[PV] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Casanova Lonati. LabAnalysis s.r.l., Via Europa 5, 27041, Pavia.

[PZ] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Grumento Nova. LabAnalysis s.r.l., Via T. Morlino, 23, 85050, Potenza.

[VI] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Nove. LabAnalysis s.r.l., Via dell'Olmo, 2/1, 36055, Vicenza.

Il Responsabile del Laboratorio
Ordine dei Chimici della Provincia di Pavia n 236 A
Prof. Luigino Maggi

Fine rapporto di prova

Allegato 2



Spettabile:
ENI SPA - REFINING & MARKETING AND
CHEMICALS
RAFFINERIA DI LIVORNO
VIA AURELIA, 7
57017 COLLESALVETTI (LI)

Identificazione:	Vasche Neutralizzazione
Data e ora prelievo:	08/03/2021 17:00
Data Ricezione:	09/03/2021
Data rapporto di prova:	01/04/2021
Matrice:	Acqua di scarico
Verbale di campionamento:	051754FR
Luogo di campionamento:	Raffineria di Livorno
Campionatore	Iudicone Giuseppe - LabAnalysis srl
Responsabilità ritiro/trasporto	Laboratorio
Condizioni di trasporto:	refrigerato
Metodo di campionamento:	APAT CNR IRSA 1030 Man 29 2003 + APAT CNR IRSA 6010 Man 29 2003 (istantaneo)

Prova Metodo	U.M.	Risultato e IM	Limite(A)	Inizio-Fine Prova
Metalli				
ferro [PV] UNI EN ISO 15587-1:2002 + UNI EN ISO 17294-2:2016	mg/l	0,300±0,075	2	11/03/21-11/03/21

Le informazioni sottolineate sono fornite dal cliente, il laboratorio ne declina la responsabilità.

* = le prove così contrassegnate non sono accreditate da Accredia.

U.M. = unità di misura

N/A = non applicabile

"<x" = indica un valore inferiore a MDL corretto per i fattori di scala (pesate, diluizioni); MDL = limite di rilevabilità: individua un intervallo di confidenza dello zero ad un livello di probabilità del 99%.

Nel caso di metodi che prevedono fasi di preconcentrazione e purificazione, ove non espressamente indicato, il recupero è da intendersi compreso all'interno dei limiti di accettabilità specifici previsti dal metodo di prova o dalla normativa vigente. Ove non espressamente indicato, il recupero non è stato utilizzato nei calcoli.

Le sommatorie di più composti, ove non espressamente indicato, sono state calcolate con il criterio lower bound; MDL della somma si riferisce al composto meno sensibile.

LA_ENV_COA_R62.RPT

Questo Rapporto di Prova riguarda solo il campione sottoposto a prova; nel caso in cui il Laboratorio non sia responsabile del campionamento, il Rapporto di Prova riguarda solo il campione sottoposto a prova così come ricevuto.

Il Rapporto di Prova non può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta da parte del Responsabile del Laboratorio LabAnalysis s.r.l.

IM = Incertezza estesa associata alla misura con fattore di copertura K=2 e ad un livello di fiducia del 95% per valori quantificati maggiori del LOQ. I valori compresi tra MDL e LOQ sono dichiarati presenti con un livello di probabilità del 99% ma ad essi non viene associata l'incertezza di misura.

● = indica il superamento del limite senza considerare l'incertezza di misura.

§ = Per effetto della matrice e dei contaminanti presenti, l'aliquota di campione in analisi ha richiesto una diluizione e un conseguente innalzamento del valore di MDL (limite di rilevabilità), al fine del rispetto dei criteri qualità previsti dai metodi di prova. Il valore di <MDL così ottenuto pur essendo superiore al limite di specifica non è indicativo di un superamento del limite stesso. La determinazione risulta pertanto non rilevabile con la sensibilità richiesta.

[BR] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Brindisi. LabAnalysis s.r.l., Cittadella della Ricerca, ed.6, S.S.7 per Mesagne, 72100, Brindisi.

[CA] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Cagliari. LabAnalysis s.r.l., Località Is Coras, 09028, Cagliari.

[GE] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Genova. LabAnalysis s.r.l., Via Isocorte 16, 16164, Genova.

[MM] = analisi eseguita sulla stazione mobile LabAnalysis s.r.l.

[PV] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Casanova Lonati. LabAnalysis s.r.l., Via Europa 5, 27041, Pavia.

[PZ] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Grumento Nova. LabAnalysis s.r.l., Via T. Morlino, 23, 85050, Potenza.

[VI] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Nove. LabAnalysis s.r.l., Via dell'Olmo, 2/1, 36055, Vicenza.

Limite(A) = D. Lgs. 152/06 e s.m.i. Tabella 3, allegato 5 alla parte terza per lo scarico in acque superficiali

Responsabile Area Microbiologia
Ordine Nazionale dei Biologi Albo professionale n 057790
Dr.ssa Laura Castagna

Il Responsabile del Laboratorio
Ordine dei Chimici della Provincia di Pavia n 236 A
Prof. Luigino Maggi

Fine rapporto di prova

I dati seguenti sono da considerarsi solamente come anticipazione dei dati ottenuti per le prove eseguite. Gli stessi dati devono essere ulteriormente validati secondo quanto previsto dal nostro Sistema di Gestione.

Spettabile:
ENI SPA - REFINING & MARKETING AND
CHEMICALS
RAFFINERIA DI LIVORNO
VIA AURELIA, 7
57017 COLLESALVETTI (LI)

Identificazione: **Vasche neutralizzazione**
Data e ora prelievo: 12/04/2021 11:00
Data Ricezione: 13/04/2021
Data rapporto di prova: 16/04/2021
Matrice: Acqua di scarico
Verbale di campionamento: 056141FR
Luogo di campionamento: Raffineria di Livorno
Campionatore: Cagnes Paolo - LabAnalysis srl
Responsabilità ritiro/trasporto: Laboratorio
Condizioni di trasporto: refrigerato
Metodo di campionamento: APAT CNR IRSA 1030 Man 29 2003 (istantaneo)

Prova Metodo	U.M.	Risultato e IM	Limite(A)	Inizio-Fine Prova
Metalli ferro [PV] UNI EN ISO 15587-1:2002 + UNI EN ISO 17294-2:2016	mg/l	0,61±0,15	2	16/04/21-16/04/21

Le informazioni sottolineate sono fornite dal cliente, il laboratorio ne declina la responsabilità.

* = le prove così contrassegnate non sono accreditate da Accredia.

U.M. = unità di misura

N/A = non applicabile

"<x" = indica un valore inferiore a MDL corretto per i fattori di scala (pesate, diluizioni); MDL = limite di rilevabilità: individua un intervallo di confidenza dello zero ad un livello di probabilità del 99%.

Nel caso di metodi che prevedono fasi di preconcentrazione e purificazione, ove non espressamente indicato, il recupero è da intendersi compreso all'interno dei limiti di accettabilità specifici previsti dal metodo di prova o dalla normativa vigente. Ove non espressamente indicato, il recupero non è stato utilizzato nei calcoli.

Le sommatorie di più composti, ove non espressamente indicato, sono state calcolate con il criterio lower bound; MDL della somma si riferisce al composto meno sensibile.

LA_ENV_COA_R62.RPT

Questo Rapporto di Prova riguarda solo il campione sottoposto a prova; nel caso in cui il Laboratorio non sia responsabile del campionamento, il Rapporto di Prova riguarda solo il campione sottoposto a prova così come ricevuto.

Il Rapporto di Prova non può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta da parte del Responsabile del Laboratorio LabAnalysis s.r.l.

I dati seguenti sono da considerarsi solamente come anticipazione dei dati ottenuti per le prove eseguite. Gli stessi dati devono essere ulteriormente validati secondo quanto previsto dal nostro Sistema di Gestione.

IM = Incertezza estesa associata alla misura con fattore di copertura K=2 e ad un livello di fiducia del 95% per valori quantificati maggiori del LOQ. I valori compresi tra MDL e LOQ sono dichiarati presenti con un livello di probabilità del 99% ma ad essi non viene associata l'incertezza di misura.

● = indica il superamento del limite senza considerare l'incertezza di misura.

§ = Per effetto della matrice e dei contaminanti presenti, l'aliquota di campione in analisi ha richiesto una diluizione e un conseguente innalzamento del valore di MDL (limite di rilevabilità), al fine del rispetto dei criteri qualità previsti dai metodi di prova. Il valore di <MDL così ottenuto pur essendo superiore al limite di specifica non è indicativo di un superamento del limite stesso. La determinazione risulta pertanto non rilevabile con la sensibilità richiesta.

[BR] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Brindisi. LabAnalysis s.r.l., Cittadella della Ricerca, ed.6, S.S.7 per Mesagne, 72100, Brindisi.

[CA] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Cagliari. LabAnalysis s.r.l., Località Is Coras, 09028, Cagliari.

[GE] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Genova. LabAnalysis s.r.l., Via Isocorte 16, 16164, Genova.

[MM] = analisi eseguita sulla stazione mobile LabAnalysis s.r.l.

[PV] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Casanova Lonati. LabAnalysis s.r.l., Via Europa 5, 27041, Pavia.

[PZ] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Grumento Nova. LabAnalysis s.r.l., Via T. Morlino, 23, 85050, Potenza.

[VI] = analisi eseguita presso il Laboratorio di Nove. LabAnalysis s.r.l., Via dell'Olmo, 2/1, 36055, Vicenza.

Limite(A) = D. Lgs. 152/06 e s.m.i. Tabella 3, allegato 5 alla parte terza per lo scarico in acque superficiali

Fine rapporto di prova