



Ministero dello Sviluppo Economico

DIREZIONE GENERALE PER LA SICUREZZA ANCHE AMBIENTALE DELLE ATTIVITÀ MINERARIE ED ENERGETICHE
UFFICIO NAZIONALE MINERARIO PER GLI IDROCARBURI E LE GEORISORSE
Divisione V – Laboratori chimici e mineralogici

RELAZIONE SPERIMENTALE

CAMPIONI 3225

Attività ispettiva sulla piattaforma di produzione Armida della società eni S.p.A.



Via Antonio Bosio, 15 – 00161 Roma
tel. +39 06 4880167 – fax +39 06 4824723
marcello.dellorso@mise.gov.it
www.unmig.mise.gov.it

Mis



Premessa

Nell'ambito della collaborazione in atto con le Capitanerie di Porto e su incarico del Direttore Generale della DGS-UNMIG, in data 28 settembre 2016 è stata effettuata una visita ispettiva sulla piattaforma di produzione "Armida" della società eni S.p.A., ubicata nell'offshore adriatico, al largo della costa romagnola.

La piattaforma è stata raggiunta con l'ausilio di una motovedetta classe 300 (CP 328) in forza alla Capitaneria di Porto di Marina di Ravenna (foto 1).

Il coordinatore della Divisione V, ing. Marcello Dell'Orso, coadiuvato dalle dr.sse Andree Soledad Bonetti e Ilaria Di Pilato, ha effettuato il campionamento dell'acqua di strato che viene separata dagli idrocarburi gassosi sia a monte e a valle dell'impianto di trattamento con filtri a carbone attivo, sia alla base del *casing morto* (10 metri sotto il livello del mare) utilizzato per lo scarico a mare dell'acqua trattata.

Il campionamento alla base del *casing morto* è stato realizzato con l'ausilio del 1° Nucleo Operatori Subacquei-Guardia Costiera di S. Benedetto del Tronto.

Con apparecchiature in dotazione alla Divisione V, è stato inoltre effettuato il campionamento e l'analisi in campo del gas naturale prodotto sulla piattaforma "Armida".

Il gas naturale prodotto sulla piattaforma "Armida", dopo il trattamento di disidratazione meccanica, viene inviato su "Antares" e successivamente alla centrale di "Ravenna Mare" dove viene ulteriormente disidratato, tramite trattamento con *glicol trietilenico*, prima dell'immissione nella rete SNAM.

Alle operazioni di campionamento hanno assistito in rappresentanza della società il sig. Marco Antonio Cortini (supervisore di campo) e il sig. Antonio Salcuni (capo piattaforma).



Foto 1 – Motovedetta CP 328



Risultati

1- Analisi del gas naturale

L'analisi composizionale del gas è stata condotta dai tecnici della Divisione V con l'ausilio di un gascromatografo portatile modello μ GC 3000 della società Agilent.

Sono stati effettuati campionamenti ed analisi dalle ore 16:20 alle ore 16:40 prelevando il gas dalla linea di derivazione del fuel gas servizi; la media dei risultati ottenuti, espressi in percento in moli in condizioni standard ($T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=101,325\text{ kPa}$) sono riportati in tabella 2.

	u. m.	Valore medio composizione gas
metano	% moli	99,31
etano	% moli	0,06
propano	% moli	0,08
iso-butano	% moli	0,01
n-butano	% moli	< 0,01
iso-pentano	% moli	< 0,01
n-pentano	% moli	0,01
esano	% moli	< 0,01
anidride carbonica	% moli	0,13
azoto	% moli	0,39

Tabella 2 - Composizione del gas naturale espressa in percento molare

In tabella 3 sono riportati il *potere calorifico superiore*, l'*indice di Wobbe* e la *densità relativa* calcolati dalla composizione molare del gas.

Proprietà fisiche	u. m.	Valore medio proprietà fisiche	Decreto del Ministero dello Sviluppo Economico 19 febbraio 2007: "Approvazione della regola tecnica sulle caratteristiche chimico-fisiche e sulla presenza di altri componenti nel gas combustibile da convogliare" (G.U. N. 65 del 19 Marzo 2007). Allegato A, punto 5 "Parametri di qualità", punto 5.3 "Proprietà fisiche" Valori di Accettabilità
Potere calorifico superiore	MJ/Sm ³	37,68	34,95 – 45,28
Indice di Wobbe	MJ/Sm ³	50,38	47,31 – 52,33
Densità relativa	---	0,5592	0,5548 – 0,8

Tabella 3 - Proprietà fisiche del gas naturale



2- Modalità di campionamento ed analisi dei reflui liquidi (acqua di strato)

Sono stati prelevati 3 campioni: in ingresso e in uscita (foto 2 e 3), dell'impianto di trattamento con filtri a carbone attivo delle acque di strato e un campione all'uscita del *casing morto* (foto 4). Le acque di strato, derivanti dal trattamento del gas naturale (produzione gas del 28 settembre 2016 pari a 199.898 Sm³, dato della società) prodotte su "Antares", vengono scaricate a mare dopo il trattamento con filtri a carbone attivo (6 m³ scaricati il giorno 28 settembre 2016, dato della società), secondo quanto autorizzato dal Decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare- Direzione per la Protezione della Natura, DEC/DPN prot. n. 2313 del 23/12/2008; volume max. giornaliero autorizzato pari a 30 m³.



Foto 2 - Campionamento a monte filtri



Foto 3 - Campionamento a valle filtri



Foto 4 – campionamento alla base del *casing morto*

Mis



Sui campioni prelevati sono state eseguite le seguenti indagini analitiche:

- 1) misura del valore di pH, conducibilità e temperatura;
- 2) determinazione dei solidi sospesi totali;
- 3) determinazione della concentrazione degli anioni e dei cationi;
- 4) determinazione della concentrazione dei metalli;
- 5) determinazione del contenuto di idrocarburi totali.

1) *Misura del valore di pH, conducibilità e temperatura*

Il pH e la conducibilità delle acque provenienti dai tre punti di campionamento, sono stati misurati rispettivamente mediante pHmetro mod. HI 8424 e conduttimetro mod. HI 933100 della HANNA Instruments; la temperatura è stata misurata mediante sonda termometrica. I valori ottenuti sono riportati in tabella 1.

Parametro	Acqua di strato a monte filtri a carbone attivo	Acqua di strato a valle filtri a carbone attivo	Acqua di strato all'uscita del casing morto
pH	7,61	7,58	8,33
Conducibilità (ms)	60,8	60,5	57,9
Temperatura (°C)	23	22	23

Tabella 1 - Valori di pH, conducibilità e temperatura

2) *Determinazione dei solidi sospesi totali nei campioni di acqua di strato.*

Il quantitativo dei solidi sospesi totali è stato determinato per via gravimetrica sul residuo della filtrazione a 0,45 micron dell'acqua di strato, essiccato fino a peso costante. I risultati ottenuti espressi in milligrammi per litro di acqua di strato (mg/l), sono riportati in tabella 2.

Parametro	Acqua di strato a monte filtri a carbone attivo	Acqua di strato a valle filtri a carbone attivo	Acqua di strato all'uscita del casing morto
Solidi sospesi totali (mg/l)	15	11	4

Tabella 2 - Solidi sospesi totali

MWS



3) Determinazione della concentrazione di anioni e cationi nei tre campioni.

Sui campioni filtrati (mediante filtro da 0,45 micron) sono state determinate le concentrazioni degli anioni e dei cationi con l'ausilio del Cromatografo Ionico della Dionex modello ICS 1000 e ICS 5000. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 3.

Parametro	u. m.	Acqua di strato a monte filtri a carbone attivo	Acqua di strato a valle filtri a carbone attivo	Acqua di strato all'uscita del casing morto	Limite di rivelabilità L.R.
Fluoruri (F ⁻)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	1,0
Cloruri (Cl ⁻)	mg/l	22.130	22.020	21.622	0,5
Nitrati (NO ₃ ⁻)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	1,0
Fosfati (PO ₄ ³⁻)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	5,0
Solfati (SO ₄ ²⁻)	mg/l	2.774	2.868	3.026	1,0
Sodio (Na ⁺)	mg/l	11.243	11.252	11.114	1,0
Potassio (K ⁺)	mg/l	448	435	431	0,5
Magnesio (Mg ²⁺)	mg/l	1.073	1.112	1.139	0,2
Calcio (Ca ²⁺)	mg/l	470	456	427	0,5
Ammonio (NH ₄ ⁺)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	2,0

Tabella 3 - Valori delle concentrazioni degli anioni e dei cationi

4) Determinazione della concentrazione dei metalli nei tre campioni liquidi

Le determinazioni analitiche del tenore in metalli disciolti nei campioni liquidi filtrati (mediante filtro da 0,45 micron) sono state effettuate, per l'arsenico e il mercurio, mediante spettroscopia di Assorbimento Atomico (Spettrofotometro PinAAcle 900T e sistema idruri MHS10 della società Perkin Elmer), mentre per i restanti sono state effettuate mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma (Spettrometro ICP-OES Optima 8000 della società Perkin Elmer). I risultati ottenuti sono riportati in tabella 4.



Metallo	u. m.	Acqua di strato a monte filtri a carbone attivo	Acqua di strato a valle filtri a carbone attivo	Acqua di strato all'uscita del casing morto	Limite di rivelabilità L.R.
Manganese (Mn)	mg/l	0,8199	0,6780	0,0006	0,0001
Ferro (Fe)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0007
Berillio (Be)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0001
Arsenico (As)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0010
Zinco (Zn)	mg/l	7,7739	15,7224	< L.R.	0,0001
Piombo (Pb)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0011
Cromo totale (Cr)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0004
Nichel (Ni)	mg/l	0,0018	0,0018	< L.R.	0,0005
Rame (Cu)	mg/l	0,0036	0,0036	< L.R.	0,0002
Cadmio (Cd)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0001
Mercurio (Hg)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0010
Cobalto (Co)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0001
Vanadio (V)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0004
Alluminio (Al)	mg/l	0,0369	0,0468	0,0489	0,0007
Bario (Ba)	mg/l	0,1083	0,1416	0,0333	0,0009
Boro (B)	mg/l	4,2462	3,8193	5,1603	0,0021
Selenio (Se)	mg/l	0,0030	0,0048	< L.R.	0,0008
Stagno (Sn)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0056

Tabella 4 - Valori delle concentrazioni dei metalli

5) Determinazione del contenuto di idrocarburi nell'acqua di strato scaricata a mare

Il contenuto di idrocarburi totali è stato determinato mediante estrazione con solvente e gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (UNI EN ISO 9377-2:2002) utilizzando un gascromatografo 7890B della ditta Agilent. I risultati ottenuti, espressi in milligrammi per litro di acqua di strato (mg/l), sono riportati in tabella 5.



Parametro	Acqua di strato a monte filtri a carbone attivo	Acqua di strato a valle filtri a carbone attivo	Acqua di strato all'uscita del casing morto	Limite di rivelabilità L.R.	Valore limite D.Lgs. 152/06 art. 104, comma 5
Idrocarburi totali (C10-C40) mg/l	0,1	0,6	< L.R.	0,05	40

Tabella 5 – Idrocarburi totali

Nell'allegato sono riportate le metodologie utilizzate per le determinazioni analitiche effettuate sui reflui acquosi.

Conclusioni

Dai risultati delle analisi si ricava che:

- il contenuto di idrocarburi nell'acqua di strato campionata a valle dei filtri a carbone attivo e scaricata a mare, risulta inferiore al valore limite previsto dall'art. 104, comma 5 del D.Lgs. 152/06 e s.m.i.;
- i parametri calcolati in base alla composizione molare del gas, rientrano tra i valori di accettabilità della qualità del gas stabiliti dal D.M. 19 febbraio 2007;
- i dati analitici rilevati per l'acqua di strato a monte e a valle dei filtri a carbone attivo, utilizzati per l'abbattimento degli idrocarburi residui, indicano che la filtrazione non incide sui valori di concentrazione dei metalli e degli altri elementi analizzati, risultando i valori tra loro comparabili; le analisi dei metalli e degli altri elementi sono state effettuate esclusivamente a fini conoscitivi.

Roma, 30 novembre 2016

I Funzionari Tecnici:

dr. Renzo Montereali *Renzo Montereali*
 dr.ssa Maria Colein *Maria Colein*
 dr. Carlo Celletti *Carlo Celletti*

Il coordinatore della Divisione V
 ing. Marcello Dell'Orso

Marcello Dell'Orso



Allegato

Componente	Metodo analitico
Alluminio	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3020
Arsenico	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3080-A
Bario	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3020
Berillio	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3020
Boro	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3020
Cadmio	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3020
Calcio	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3030
Cloruri	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 4020
Cobalto	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3020
Conducibilità	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 2030
Cromo totale	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3020
Ferro	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3020
Floruri	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 4020
Fosfati	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 4020
Idrocarburi totali	UNI EN ISO 9377-2:2002
Magnesio	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3030
Manganese	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3020
Mercurio	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3200- A1
Nichel	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3020
Nitrati	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 4020
pH	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 2060
Piombo	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3020
Potassio	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3030
Rame	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3020
Selenio	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3020
Sodio	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3030
Solfati	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 4020
Solidi sospesi totali	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 2090 B
Stagno	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3020
Vanadio	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3020
Zinco	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 3020

Metodi analitici utilizzati per le determinazioni effettuate sui reflui acquosi

ms