



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 3334

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



Via Antonio Bosio, 15 – 00161 Roma
tel. +39 06 47053908 – fax +39 06 47053915
marcello.dellorso@mise.gov.it
www.unmig.mise.gov.it

ms



Premessa

Nell'ambito della collaborazione in atto con la Capitaneria di Porto e su incarico del Direttore Generale della DGS-UNMIG, in data 17 ottobre 2018 è stata effettuata una visita ispettiva sulla piattaforma di produzione "Armida" della società **eni** S.p.A., ubicata nell'offshore adriatico.

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).

I funzionari tecnici della Divisione V, ing. Marcello Dell'Orso e dr. Marco Mastroianni, coadiuvati dalla dr.ssa Andree Soledad Bonetti, hanno effettuato il campionamento dell'acqua di strato che viene separata dagli idrocarburi gassosi a monte e a valle dell'impianto di trattamento con filtri a carbone attivo prima dello scarico a mare dell'acqua trattata.

Il gas naturale prodotto sulla piattaforma "Armida" (139.112 Sm³ il giorno 17 ottobre 2018, dato della società), dopo il trattamento di disidratazione meccanica, viene inviato alla centrale di "Ravenna Mare" dove viene ulteriormente disidratato, tramite trattamento con *glicol trietilenico*, prima dell'immissione nella rete SNAM.

Alle operazioni di campionamento e analisi hanno assistito in rappresentanza della società i sigg. Gabriele Granata (supervisore di campo) e Antonio Davi (capo piattaforma).



Foto 1 – Motovedetta CP 328



Risultati

1. Modalità di campionamento ed analisi dei reflui liquidi (acqua di strato)

Sono stati prelevati 2 campioni delle acque di strato: a monte e a valle (foto 2 e 3) dell'impianto di trattamento con filtri a carbone attivo (foto 4).

Le acque di strato separate dal gas naturale prodotto sulla piattaforma, vengono scaricate a mare dopo il trattamento con filtri a carbone attivo (0,5 m³ il giorno 17 ottobre 2018; dato della società), secondo quanto autorizzato dal Decreto del Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare-Direzione Generale per la Protezione della Natura, PNM 25134 del 20/11/2017; volume max. giornaliero autorizzato pari a 30 m³.



Foto 2 – campionamento a monte filtri

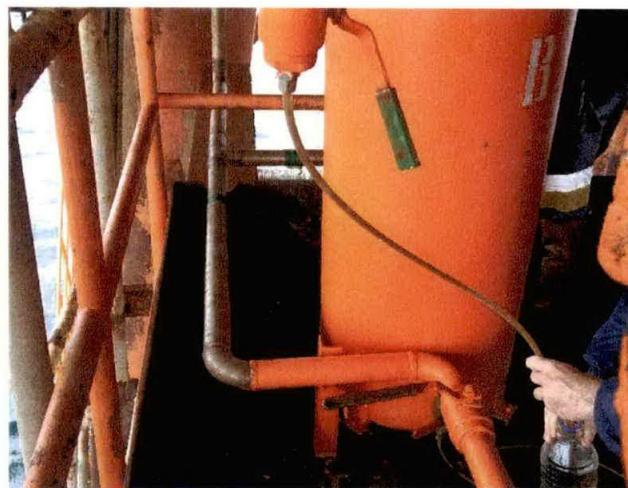


Foto 3 – campionamento a valle filtri

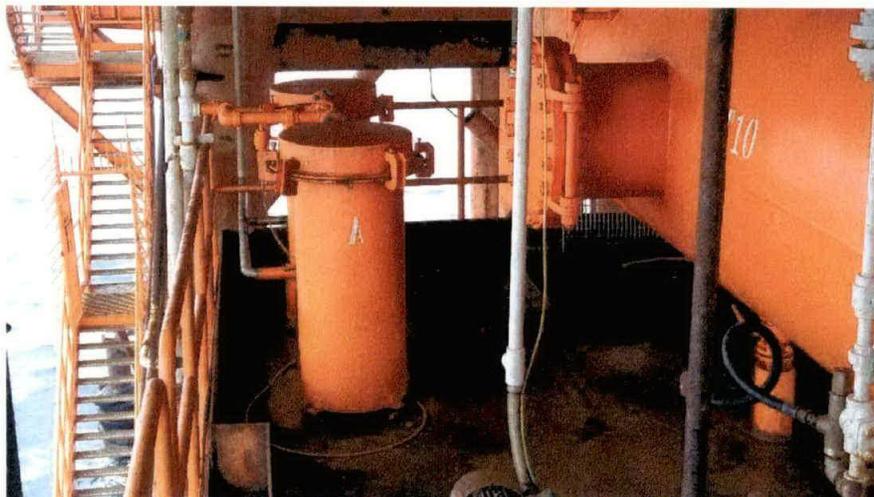


Foto 4 - Impianto di trattamento con filtri a carbone attivo



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 dell'indice di idrocarburi;
- 6) determinazione del contenuto dei composti organici volatili (VOC).

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

Il pH e la conducibilità delle acque provenienti dai due 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
pH	6,70	7,33
Conducibilità (ms)	60,5	59,8
Temperatura (°C)	20	20

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
Solidi sospesi totali (mg/l)	12	8

Tabella 2 - Solidi sospesi totali

3) *Determinazione della concentrazione di anioni e cationi nei due 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.

ms



Parametro	u. m.	Acqua di strato a monte filtri a carbone attivo	Acqua di strato a valle filtri a carbone attivo	Limite di rivelabilità L.R.
Fluoruri (F ⁻)	mg/l	< L.R.	< L.R.	1,0
Cloruri (Cl ⁻)	mg/l	19.846	20.941	1,0
Nitrati (NO ₃ ⁻)	mg/l	< L.R.	< L.R.	1,0
Fosfati (PO ₄ ³⁻)	mg/l	< L.R.	< L.R.	1,0
Solfati (SO ₄ ²⁻)	mg/l	2.815	2.797	1,0
Sodio (Na ⁺)	mg/l	11.423	12.042	1,0
Potassio (K ⁺)	mg/l	441	399	0,5
Magnesio (Mg ²⁺)	mg/l	1.386	1.309	0,2
Calcio (Ca ²⁺)	mg/l	500	451	0,5
Ammonio (NH ₄ ⁺)	mg/l	68	148	2,0

Tabella 3 - Valori delle concentrazioni degli anioni e dei cationi

4) *Determinazione della concentrazione dei metalli nei due 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 Perkin Elmer), mentre per i restanti sono state effettuate mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma (Spettrometro ICP-OES Optima 8000 della 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	Limite di rivelabilità L.R.
Manganese (Mn)	mg/l	0,0632	0,0474	0,0063
Ferro (Fe)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0848
Berillio (Be)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0076
Arsenico (As)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0010
Zinco (Zn)	mg/l	0,0860	0,1844	0,0106
Piombo (Pb)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0067
Cromo totale (Cr)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0046



Nichel (Ni)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0040
Rame (Cu)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0067
Cadmio (Cd)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0041
Mercurio (Hg)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0010
Cobalto (Co)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0030
Vanadio (V)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0065
Alluminio (Al)	mg/l	< L.R.	0,0606	0,0488
Bario (Ba)	mg/l	0,3462	0,3492	0,0083
Boro (B)	mg/l	5,1872	5,1658	0,0572
Selenio (Se)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0068
Stagno (Sn)	mg/l	0,0636	0,0634	0,0005

Tabella 4 - Valori delle concentrazioni dei metalli

5) *Determinazione dell'indice di idrocarburi nell'acqua di strato scaricata a mare*

Il contenuto di idrocarburi 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 dell'Agilent. I risultati ottenuti, espressi in milligrammi per litro di acqua di strato (mg/l), sono riportati in tabella 7.

Parametro	Acqua di strato a monte filtri a carbone attivo	Acqua di strato a valle filtri a carbone attivo	Limite di rivelabilità L.R.	Valore limite D.Lgs. 152/06 art. 104, comma 5
Idrocarburi (C10-C40) mg/l	0,30	0,27	0,05	40

Tabella 7 – Idrocarburi totali

6) *Determinazione del contenuto in composti organici volatili (VOC)*

E' stato determinato il contenuto dei composti organici volatili (VOC) con il metodo di estrazione Purge & Trap (EPA 5030 C:2003) accoppiato ad analisi gascromatografica con rivelatore a spettrometria di massa (EPA 8270 D:2007). I risultati ottenuti, espressi in microgrammi per litro di acqua ($\mu\text{g/l}$), sono riportati nella tabella 8.



Composto	u. m.	Acqua di strato a monte filtri a carbone attivo	Acqua di strato a valle filtri a carbone attivo	Limite di rivelabilità L.R.
Clorometano	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
Vinil Cloruro	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
1,1 Dicloroethene	µg/l	217	214	1
trans-1,2 Dicloroethene	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
1,1 Dicloroetano	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
cis-1,2 Dicloroethene	µg/l	7	7	1
Triclorometano	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
Benzene	µg/l	90	90	1
1,2 Dicloroetano	µg/l	4	4	1
Tricloroetilene	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
1,2 Dicloropropano	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
Bromodichlorometano	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
Toluene	µg/l	75	76	1
1,1,2 Tricloroetano	µg/l	20	19	1
Tetracloroetilene	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
Dibromoclorometano	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
1,2 Dibromoetano	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
Clorobenzene	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
Etilbenzene	µg/l	76	75	1
m+p Xilene	µg/l	71	74	1
Stirene	µg/l	2	2	1
Tribromometano	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
1,1,2,2 Tetracloroetano	µg/l	5	6	1
1,2,3 Tricloropropano	µg/l	4	4	1
1,4 Diclorobenzene	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
1,2 Diclorobenzene	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
1,3,4 triclorobenzene	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
1,1,2,3,4,4-Esacloro-1,3-Butadiene	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
1,2,4,5 Tetraclorobenzene	µg/l	< L.R.	< L.R.	1

Tabella 8 – Composti organici volatili

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 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, 19 novembre 2018

I Funzionari Tecnici:

dr.ssa Maria Colein

Maria Colein

dr. Carlo Celletti

Carlo Celletti

dr. Marco Mastroianni

Marco Mastroianni

Il coordinatore dei Laboratori
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
Fluoruri	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 4020
Fosfati	APAT IRSA-CNR 29/2003 - 4020
Indice di Idrocarburi	UNI EN ISO 9377-2:2002
Composti organici volatili (VOC)	EPA 5030 C:2003 + EPA 8270 D:2007
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