



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 3320

Attività ispettiva sulla piattaforma di produzione “Calipso” 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



Premessa

Nell'ambito della collaborazione in atto con la Marina Militare Italiana e su incarico del Direttore Generale della DGS-UNMIG, in data 28 maggio 2018 è stata effettuata una visita ispettiva sulla piattaforma di produzione "Calipso" della società eni S.p.A., ubicata nell'offshore adriatico.

La piattaforma è stata raggiunta con l'ausilio della nave "Alcide Pedretti" in forza alla Marina Militare (foto 1).

I funzionari tecnici della Divisione V, ing. Marcello Dell'Orso e dr. Marco Mastroianni, coadiuvati dalle dr.sse Andree Soledad Bonetti e Tiziana Veneruso, 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 e alla base del *casing morto* (15,5 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 Gruppo Operatori Subacquei della Marina Militare.

Con apparecchiature in dotazione alla Divisione V, è stata inoltre effettuata l'analisi in campo del gas naturale prodotto sulla piattaforma "Calipso" e sulla piattaforma afferente "Clara NW".

Il gas naturale prodotto il giorno 28 maggio 2018 sulla piattaforma "Calipso" (380.000 Sm³) e sulla piattaforma "Clara NW" (903.000 Sm³, dati della società), dopo il trattamento di disidratazione meccanica, viene inviato alla centrale di "Falconara" dove viene ulteriormente disidratato, tramite trattamento con *glicol dietilenico*, prima dell'immissione nella rete SNAM.

Alle operazioni di campionamento e analisi ha assistito in rappresentanza della società il Sig. Tito Marchetti (sorvegliante).



Foto 1 – Nave "Alcide Pedretti"



Risultati

1. Analisi del gas naturale prodotto sulla piattaforma “Calipso”

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 Agilent.

Sono state effettuate sei misure dalle ore 15:30 alle ore 15:50 prelevando il gas proveniente da 4 pozzi attivi alla pressione di circa 27 bar dal collettore di bassa pressione (foto 2): 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 1.

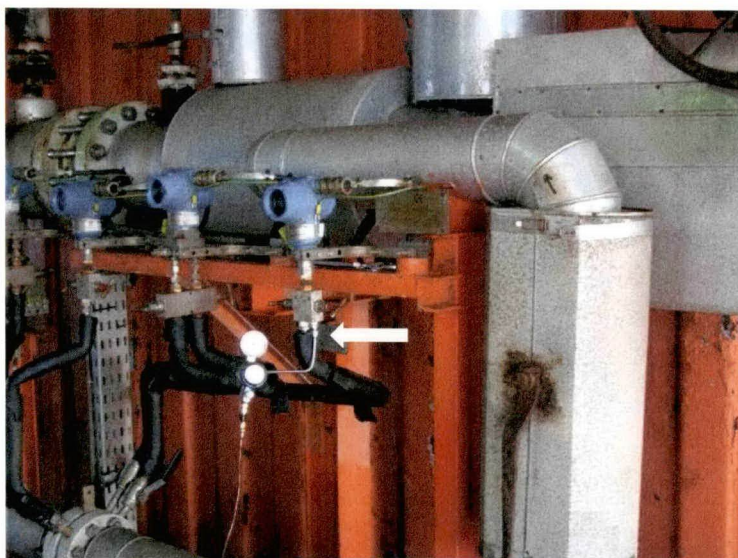


Foto 2 – punto di campionamento gas

	u. m.	Valore medio composizione gas
metano	% moli	99,23
etano	% moli	0,01
propano	% moli	0,03
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	0,08
azoto	% moli	0,65

Tabella 1 - Composizione del gas naturale espresso in percento molare



In tabella 2 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 18 maggio 2018: "Aggiornamento della regola tecnica sulle caratteristiche chimico-fisiche e sulla presenza di altri componenti nel gas combustibile da convogliare" (G.U. n. 129 del 6 giugno 2018). Allegato A, Tabella 1"
Potere calorifico superiore	MJ/Sm ³	37,52	34,95 – 45,28
Indice di Wobbe	MJ/Sm ³	50,20	47,31 – 52,33
Densità relativa	---	0,559	0,555 – 0,7

Tabella 2 - Proprietà fisiche del gas naturale

2. Analisi del gas naturale proveniente dalla piattaforma "Clara NW"

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 Agilent.

Sono state effettuate sei misure dalle ore 15:56 alle ore 16:10 prelevando il gas dal collettore di uscita verso la centrale di "Falconara" alla pressione di circa 28 bar (foto 3): la media dei risultati ottenuti, espressi in percento in moli in condizioni standard ($T=15^\circ\text{C}$, $P=101,325\text{ kPa}$) sono riportati in tabella 3.

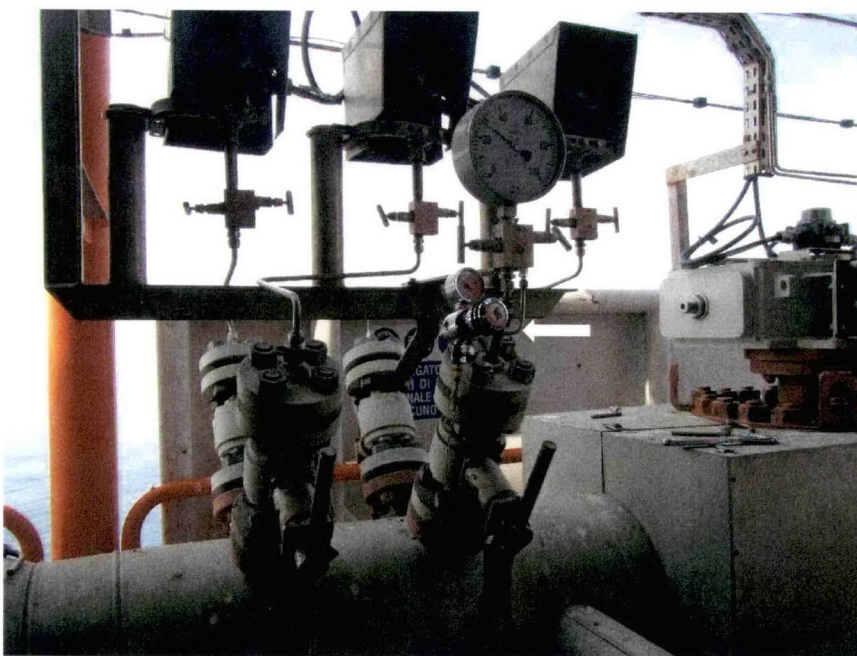


Foto 3 – punto di campionamento gas



	u. m.	Valore medio composizione gas
metano	% moli	98,97
etano	% moli	0,01
propano	% moli	< 0,01
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	0,08
azoto	% moli	0,93

Tabella 3 - Composizione del gas naturale espresso in percento molare

In tabella 4 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 18 maggio 2018: "Aggiornamento della regola tecnica sulle caratteristiche chimico- fisiche e sulla presenza di altri componenti nel gas combustibile da convogliare" (G.U. n. 129 del 6 giugno 2018). Allegato A, Tabella 1"
Potere calorifico superiore	MJ/Sm ³	37,40	34,95 – 45,28
Indice di Wobbe	MJ/Sm ³	50,10	47,31 – 52,33
Densità relativa	---	0,560	0,555 – 0,7

Tabella 4 - Proprietà fisiche del gas naturale

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

Sono stati prelevati 3 campioni delle acque di strato: a monte e a valle (foto 4 e 5) dell'impianto di trattamento con filtri a carbone attivo (foto 6) e all'uscita del *casing morto* (foto 7).

Le acque di strato separate dal gas naturale prodotto sulla piattaforma, vengono scaricate a mare dopo il trattamento con filtri a carbone attivo (41,6 m³ scaricati il giorno 28 maggio 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 e del Mare, prot. PNM/5455 del 16/03/2017; volume max. giornaliero autorizzato pari a 110 m³.



Foto 4 – campionamento a monte filtri

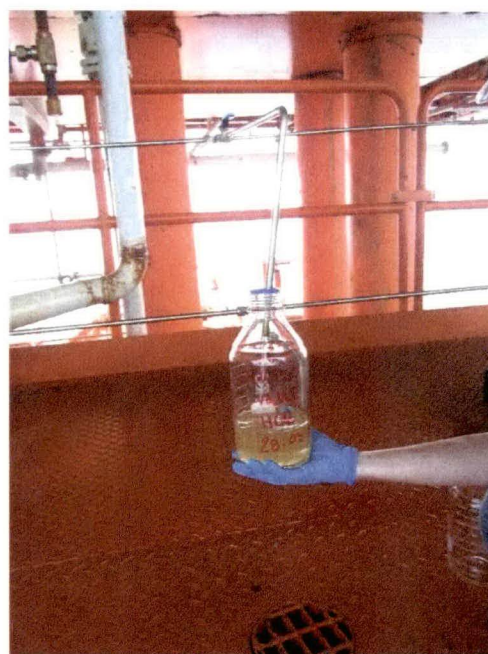


Foto 5 – campionamento a valle filtri



Foto 6 - Impianto di trattamento con filtri a carbone attivo

MS

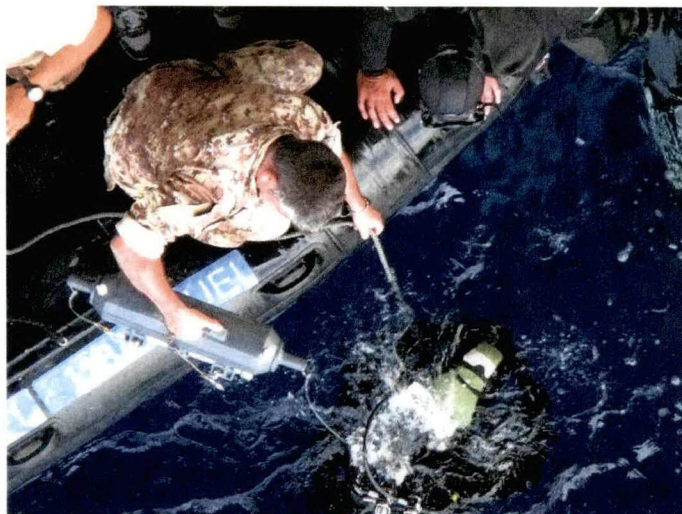


Foto 7 – campionamento casing morto

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 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 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
pH	6,21	6,55	5,38
Conducibilità (ms)	50	49,3	58,7
Temperatura (°C)	21	21	18

Tabella 5 - 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 6.



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)	55	39	7

Tabella 6 - Solidi sospesi totali

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 7.

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	18.828	18.558	20.754	1,0
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.	1,0
Solfati (SO ₄ ²⁻)	mg/l	< L.R.	< L.R.	2.922	1,0
Sodio (Na ⁺)	mg/l	10.780	10.612	11.772	1,0
Potassio (K ⁺)	mg/l	242	260	447	0,5
Magnesio (Mg ²⁺)	mg/l	812	802	1.406	0,2
Calcio (Ca ²⁺)	mg/l	357	362	455	0,5
Ammonio (NH ₄ ⁺)	mg/l	136	256	33	2,0

Tabella 7 - 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 8.



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	0,3804	0,3594	0,0128	0,0001
Ferro (Fe)	mg/l	0,0184	0,0338	0,0288	0,0005
Berillio (Be)	mg/l	0,0102	0,0094	0,0088	0,0001
Arsenico (As)	mg/l	0,0125	0,0020	< L.R.	0,0010
Zinco (Zn)	mg/l	0,0374	0,0332	< L.R.	0,0005
Piombo (Pb)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0043
Cromo totale (Cr)	mg/l	0,0008	0,0022	< L.R.	0,0005
Nichel (Ni)	mg/l	0,0068	0,0054	< L.R.	0,0003
Rame (Cu)	mg/l	< L.R.	0,0010	< L.R.	0,0003
Cadmio (Cd)	mg/l	0,0018	0,0014	< L.R.	0,0001
Mercurio (Hg)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0010
Cobalto (Co)	mg/l	0,0018	0,0016	< L.R.	0,0003
Vanadio (V)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0002
Alluminio (Al)	mg/l	0,0690	0,0718	0,0808	0,0001
Bario (Ba)	mg/l	20,1660	19,9454	0,6138	0,0018
Boro (B)	mg/l	8,7520	8,3312	5,3666	0,0056
Selenio (Se)	mg/l	0,0066	< L.R.	< L.R.	0,0043
Stagno (Sn)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0001

Tabella 8 - 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 della ditta Agilent. I risultati ottenuti, espressi in milligrammi per litro di acqua di strato (mg/l), sono riportati in tabella 9.

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 (C10-C40) mg/l	0,61	0,10	0,10	0,05	40

Tabella 9 – 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

me



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	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Vinil Cloruro	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,1 Dicloroethene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
trans-1,2 Dicloroethene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,1 Dicloroetano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
ciss-1,2 Dicloroethene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Triclorometano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Benzene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,2 Dicloroetano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Tricloroetilene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,2 Dicloropropano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Bromodiclorometano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Toluene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,1,2 Tricloroetano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Tetracloroetilene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Dibromoclorometano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,2 Dibromoetano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Clorobenzene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Etilbenzene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
m+p Xilene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Stirene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Tribromometano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,1,2,2 Tetracloroetano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,2,3 Tricloropropano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,4 Diclorobenzene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,2 Diclorobenzene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,3,4 triclorobenzene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,1,2,3,4,4-Esacloro-1,3-Butadiene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,2,4,5 Tetraclorobenzene	$\mu\text{g/l}$	< 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.

ms



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, 30 luglio 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

120