



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 3210

Attività ispettiva sulla piattaforma di produzione Garibaldi C e sulla piattaforma di compressione Garibaldi K 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

MW



Premessa

Nell'ambito della collaborazione in atto con le Capitanerie di Porto e su incarico del Direttore Generale della DGS-UNMIG, in data 17 maggio 2016 è stata effettuata una visita ispettiva sulle piattaforme di produzione Garibaldi C e di compressione Garibaldi K, della società eni S.p.A., ubicate nell'offshore adriatico, al largo della costa romagnola.

Le piattaforme sono state raggiunte 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 dalla dr.ssa Ilaria Di Pilato, ha effettuato il campionamento dell'acqua di strato separata dagli idrocarburi gassosi a monte e a valle dell'impianto di trattamento con filtri a carbone attivo e alla base del casing morto (10 metri sotto il livello del mare) utilizzato per lo scarico a mare dell'acqua di strato trattata, con l'ausilio del 1° Nucleo Operatori Subacquei-Guardia Costiera di S. Benedetto del Tronto, sulla piattaforma "Garibaldi C".

Con apparecchiature in dotazione alla Divisione V, sono state effettuate inoltre le misure delle concentrazioni degli inquinanti SO₂, NO_x e CO, emessi dal camino del turbocompressore, KA-002, punto di emissione "E02" e il campionamento del gas naturale trattato nella piattaforma di compressione "Garibaldi K".

Il gas naturale in bassa pressione proveniente dalle piattaforme "Agostino A", "Agostino Cluster", "Agostino B", "Agostino C", "Garibaldi A", "Garibaldi Cluster", "Garibaldi B", "Garibaldi C" e saltuariamente dalle piattaforme croate Ivana (circa 365.000 Sm³/giorno, dato della società), dopo trattamento di disidratazione meccanica viene compresso e inviato alla centrale "Casalborsetti", dove viene ulteriormente disidratato, tramite trattamento con glicol trietilenico, prima dell'immissione nella rete SNAM.

Alle operazioni di campionamento e misure hanno assistito in rappresentanza della società il Sig. Giuseppe Mancuso - capo piattaforma e il Sig. Paolo Franzoni - supervisore di campo.



Foto 1 – Motovedetta CP 328



Risultati

1- Analisi delle emissioni gassose su Garibaldi K

Sono state effettuate misure discontinue¹ mediante l'analizzatore elettrochimico dotato di celle e sensore specifico "Testo 350", nelle condizioni di esercizio più gravose dell'impianto, prelevando i fumi dal camino di scarico (foto 2) del turbocompressore KA-002, unico attivo al momento del campionamento e misure. Nella tabella 1 sono riportati i valori misurati della temperatura dei fumi, le medie dei valori di concentrazione rilevati per gli inquinanti CO, NO_x, SO₂, e i rispettivi limiti di concentrazione prescritti nel Decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare di rilascio dell'Autorizzazione Integrata Ambientale prot. DEC-MIN-0000276 del 17/12/2015, per il punto di emissione specifico. I valori riportati sono riferiti alle condizioni normali (273,15 °K e 101,3 kPa) e ad un contenuto di O₂ nei fumi pari al 15%.



Foto 2 - Punto di emissione attivo E02 con l'indicazione, mediante freccia gialla, della flangia di prelievo.

		Valori medi delle misure effettuate	Limiti prescritti AIA Garibaldi K DEC-MIN-0000276 del 17-12-2015
CO	mg/Nm ³	32	100
SO ₂	mg/Nm ³	< 1	---
NO _x	mg/Nm ³	124	400
T fumi	°C	418	---

Tabella 1 - Valori di concentrazione degli inquinanti e temperatura dei fumi, punto di emissione "E02", turbina di compressione TK-002

¹ Allegato VI alla Parte V del D.Lgs. 152/2006 – Art. 2 - Comma 2.3. "Salvo diversamente indicato nel presente decreto, in caso di misure discontinue, le emissioni convogliate si considerano conformi ai valori limite se, nel corso di una misurazione, la concentrazione, calcolata come media di almeno tre letture consecutive e riferita ad un'ora di funzionamento dell'impianto nelle condizioni di esercizio più gravose, non supera il valore limite di emissione".



2- Analisi del gas naturale su Garibaldi K

L'analisi composizionale è stata condotta in laboratorio dai tecnici della Divisione V con l'ausilio di un gascromatografo portatile modello μ GC 3000 della Agilent sul gas prelevato dalla linea di alimentazione della turbina; 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	98,87
etano	% moli	0,02
propano	% moli	0,04
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	0,10
azoto	% moli	0,97

Tabella 1 - 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	37,41	34,95 – 45,28
Indice di Wobbe	MJ/Sm ³	49,98	47,31 – 52,3
Densità relativa	---	0,5603	0,5548 – 0,8

Tabella 2 - Proprietà fisiche del gas naturale



3- Reflui liquidi (acqua di strato)

Modalità di campionamento ed analisi

Sono stati prelevati 3 campioni sulla piattaforma Garibaldi C (foto 3): in ingresso e in uscita, scarico "SF2" (foto 4 e 5), dell'impianto di trattamento con filtri a carbone attivo delle acque di strato e un campione all'uscita del casing morto (foto 6). Le acque di strato, derivanti dal trattamento del gas naturale (produzione gas del 17 maggio 2016 pari a 40.451 Sm³, dato della società), prodotte su Garibaldi C e Garibaldi K (0,5 m³ prodotti il giorno 17 maggio 2016, dato della società) vengono scaricate a mare, dopo il trattamento con filtri a carbone attivo, secondo quanto prescritto dal Decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare di rilascio dell'Autorizzazione Integrata Ambientale prot. DEC-MIN-0000276 del 17/12/2015; volume max. giornaliero autorizzato pari a 20 m³).



Foto 3 – piattaforma Garibaldi C



Foto 4 - Campionamento a monte filtri



Foto 5 - Campionamento a valle filtri "SF2"

ms



Foto 6 – campionamento alla base del 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 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 4.

Parametro	Acqua di strato a monte filtri a carbone attivo	SF2-acqua di strato a valle filtri a carbone attivo	Acqua di strato all'uscita del casing morto
pH	6,88	7,11	7,80
Conducibilità (ms)	40,1	40,3	56,0
Temperatura (°C)	16,4	16,5	17,2

Tabella 4 - 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 5.

Parametro	Acqua di strato a monte filtri a carbone attivo	SF2 - acqua di strato a valle filtri a carbone attivo	Acqua di strato all'uscita del casing morto
Solidi sospesi totali (mg/l)	75	46	3

Tabella 5 - 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 6.

Parametro	u. m.	Acqua di strato a monte filtri a carbone attivo	SF2 - 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	14.747	14.608	20.515	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	230	233	2.875	1,0
Sodio (Na ⁺)	mg/l	7.635	7.694	10.653	1,0
Potassio (K ⁺)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,5
Magnesio (Mg ²⁺)	mg/l	362	382	1.323	0,2
Calcio (Ca ²⁺)	mg/l	425	426	444	0,5
Ammonio (NH ₄ ⁺)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	2,0

Tabella 6 - 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 AAnalyst 700 e sistema idruri MHS10 della società

ms



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 7.

Metallo	u. m.	Acqua di strato a monte filtri a carbone attivo	SF2 - 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	2,3296	0,9464	0,0020	0,0001
Ferro (Fe)	mg/l	147,9800	0,2216	0,1760	0,0007
Berillio (Be)	mg/l	0,0128	0,0128	0,0152	0,0001
Arsenico (As)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0010
Zinco (Zn)	mg/l	5,7160	9,5724	< L.R.	0,0001
Piombo (Pb)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0011
Cromo totale (Cr)	mg/l	0,0116	0,0016	< L.R.	0,0004
Nichel (Ni)	mg/l	0,0412	0,0112	< L.R.	0,0005
Rame (Cu)	mg/l	0,0020	0,0016	< 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	0,0024	0,0012	< L.R.	0,0001
Vanadio (V)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0004
Alluminio (Al)	mg/l	0,2808	0,2916	0,2724	0,0007
Bario (Ba)	mg/l	1,9500	1,8584	0,1756	0,0009
Boro (B)	mg/l	10,2912	11,304	5,3928	0,0021
Selenio (Se)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0008
Stagno (Sn)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0056

Tabella 7 - 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 gas cromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (UNI EN ISO 9377-2:2002) utilizzando un gas cromatografo 7890B della ditta Agilent. I risultati ottenuti, espressi in milligrammi per litro di acqua di strato (mg/l), sono riportati in tabella 8.

us



Parametro	Acqua di strato a monte filtri a carbone attivo	SF2-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	0,7	0,4	< L.R.	0,05	40

Tabella 8 – Idrocarburi totali

Nell'allegato 1 sono riportate le metodologie utilizzate per le determinazioni analitiche effettuate sui reflui acquosi.

Conclusioni

Dai risultati delle analisi si ricava che:

- le concentrazioni degli inquinanti CO, NO_x e SO_x nel punto di emissioni convogliate "E1", sono al di sotto dei limiti imposti dal Decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare di rilascio dell'Autorizzazione Integrata Ambientale prot. DEC-MIN-0000276 del 17/12/2015;
- 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.

Per quanto riguarda i reflui acquosi si rileva che:

- il contenuto di idrocarburi nell'acqua di strato campionata a valle dei filtri a carbone attivo e scaricata a mare "SF2", 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 (ad eccezione del ferro) 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, 28 giugno 2016

I Funzionari Tecnici:

dr. Renzo Montereali

Renzo Montereali

dr.ssa Maria Colein

Maria Colein

Il coordinatore della Divisione V
ing. Marcello Dell'Orso

Marcello Dell'Orso



Allegato 1

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

Metodi analitici utilizzati per le determinazioni effettuate sui reflui acquosi