



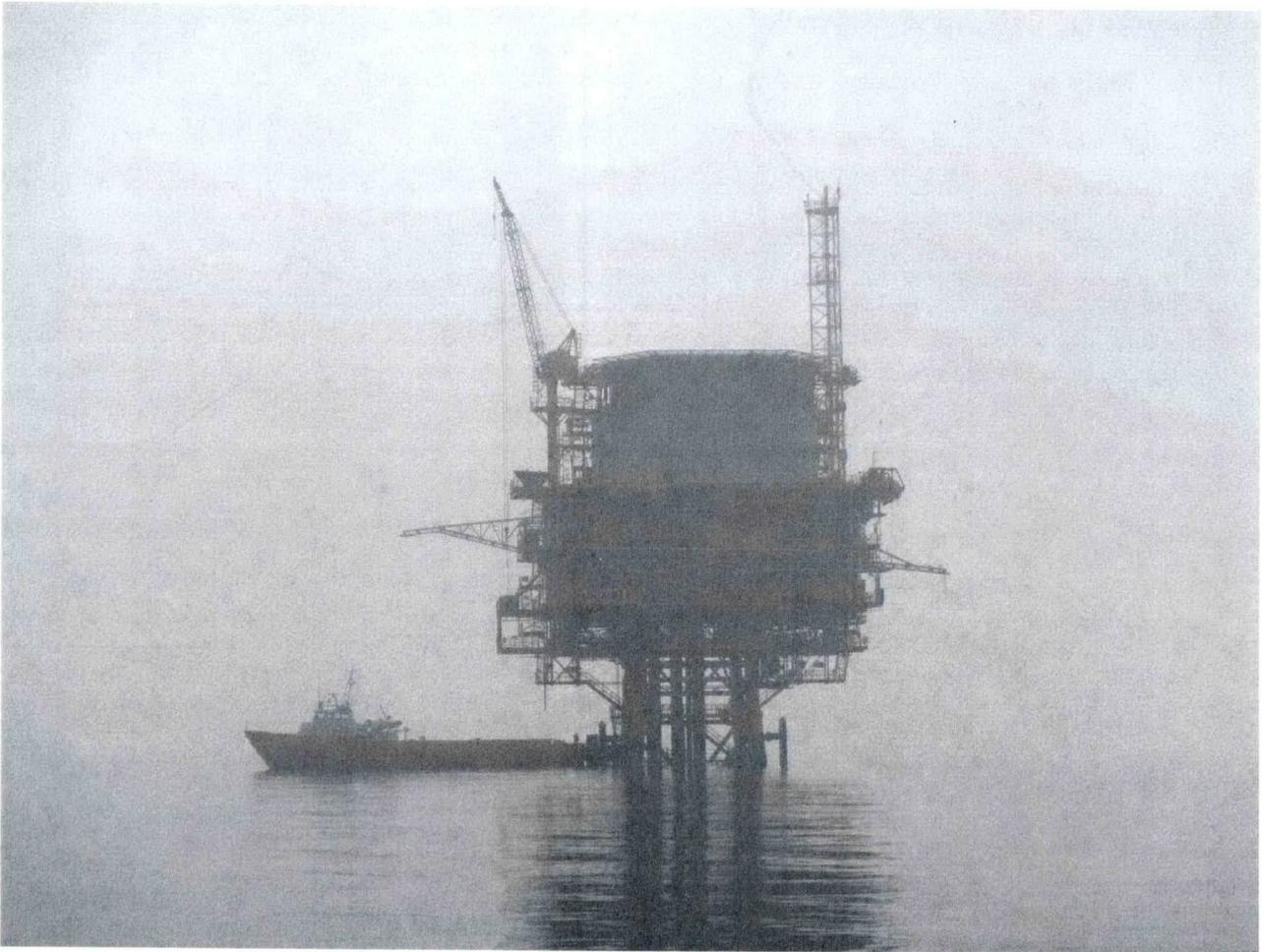
Ministero dello Sviluppo Economico

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 3282

Attività ispettiva sulla piattaforma di produzione “Annamaria B” 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 le Capitanerie di Porto e su incarico del Direttore Generale della DGS-UNMIG, in data 17 ottobre 2017 è stata effettuata una visita ispettiva sulla piattaforma di produzione "Annamaria B" 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).

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* (19,5 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 1° Nucleo Operatori Subacquei-Guardia Costiera di S. Benedetto del Tronto.

Il gas naturale prodotto sulla piattaforma "Annamaria B", dopo il trattamento di disidratazione meccanica, transita sulla piattaforma "Brenda" e successivamente viene inviato alla centrale di "Fano" dove viene ulteriormente disidratato, tramite trattamento con *glicol trietilenico*, prima dell'immissione nella rete SNAM.

Alle operazioni di campionamento ha assistito in rappresentanza della società il sig. Marco Antonio Cortini (supervisore di campo).



Foto 1 – Motovedetta CP 328



Risultati

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 (foto 4), delle acque di strato e un campione all'uscita del *casing morto* (foto 5). Le acque di strato prodotte su "Annamaria B", derivanti dal trattamento del gas naturale (produzione gas del 17 ottobre 2017 pari a 317.763 Sm³, dato della società), vengono scaricate a mare dopo il trattamento con filtri a carbone attivo (76 m³ scaricati il giorno 17 ottobre 2017, dato della società), secondo quanto autorizzato dal Decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare - Direzione Generale per la Protezione della Natura e del Mare, prot. n. 14276/PNM del 04/07/2017; volume max. giornaliero autorizzato pari a 80 m³.



Foto 2 - Campionamento a monte filtri

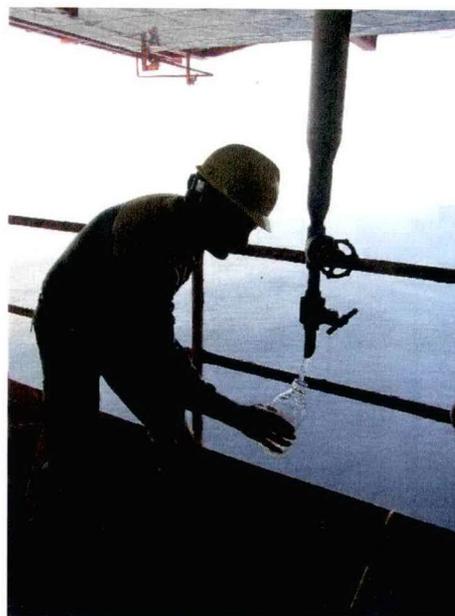


Foto 3 - Campionamento a valle filtri



Foto 4 - Impianto di trattamento con filtri a carbone attivo

mm



Foto 5 – 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 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 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 <i>casing morto</i>
pH	7,58	7,38	7,56
Conducibilità (ms)	49,3	49,3	52,0
Temperatura (°C)	16	19	19

Tabella 1 - Valori di pH, conducibilità e temperatura

ms



2) Determinazione dei solidi sospesi totali

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)	53	70	38

Tabella 2 - Solidi sospesi totali

3) Determinazione della concentrazione di anioni e cationi

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	18.516	18.300	19.154	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	< L.R.	< L.R.	1.184	1,0
Sodio (Na ⁺)	mg/l	9.609	9.276	9.978	1,0
Potassio (K ⁺)	mg/l	240	308	332	0,5
Magnesio (Mg ²⁺)	mg/l	1.116	861	1.171	0,2
Calcio (Ca ²⁺)	mg/l	533	478	480	0,5
Ammonio (NH ₄ ⁺)	mg/l	333	348	284	2,0

Tabella 3 - Valori delle concentrazioni degli anioni e dei cationi



4) Determinazione della concentrazione dei metalli

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	0,2586	3,3534	0,1960	0,0001
Ferro (Fe)	mg/l	0,0254	0,0180	0,0046	0,0007
Berillio (Be)	mg/l	0,0092	0,0088	0,01020	0,0001
Arsenico (As)	mg/l	0,0075	< L.R.	< L.R.	0,0010
Zinco (Zn)	mg/l	< L.R.	0,03940	0,0888	0,0001
Piombo (Pb)	mg/l	0,0042	0,1436	< L.R.	0,0011
Cromo totale (Cr)	mg/l	0,0010	0,0010	0,0008	0,0004
Nichel (Ni)	mg/l	< L.R.	0,0180	< L.R.	0,0005
Rame (Cu)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< 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	0,0094	0,0014	0,0001
Vanadio (V)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0004
Alluminio (Al)	mg/l	0,0706	0,0822	0,0866	0,0007
Bario (Ba)	mg/l	12,9672	7,3020	0,6842	0,0009
Boro (B)	mg/l	6,5154	3,5060	5,9230	0,0021
Selenio (Se)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0090
Stagno (Sn)	mg/l	0,0024	0,0020	0,0022	0,0002

Tabella 4 - Valori delle concentrazioni dei metalli



5) *Determinazione del contenuto di idrocarburi*

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 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	0,64	0,38	0,09	0,05	40

Tabella 5 – 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 6.

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	$\mu\text{g/l}$	11	< 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
Bromodichlorometano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Toluene	$\mu\text{g/l}$	2	< L.R.	1
1,1,2 Tricloroetano	$\mu\text{g/l}$	2	< L.R.	1
Tetracloroetilene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Dibromoclorometano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1

ms



1,2 Dibromoetano	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
Clorobenzene	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
Etilbenzene	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
m+p Xilene	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
Stirene	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
Tribromometano	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
1,1,2,2 Tetracloroetano	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
1,2,3 Tricloropropano	µg/l	< L.R.	< L.R.	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 6 – 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, ad eccezione del bario e del boro, risultando i valori tra loro comparabili; le analisi dei metalli e degli altri elementi sono state effettuate esclusivamente a fini conoscitivi.

Roma, 13 dicembre 2017

I Funzionari Tecnici:

dr. Renzo Montereali

Renzo Montereali

dr. Carlo Celletti

Carlo Celletti

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

Mus