



# *Ministero dello Sviluppo Economico*

DIREZIONE GENERALE PER LE RISORSE MINERARIE ED ENERGETICHE  
ex Divisione V – Laboratori di analisi e di sperimentazione per il settore minerario ed energetico

## **RELAZIONE SPERIMENTALE CAMPIONI 3127**

**Controllo delle emissioni in atmosfera, analisi del grado API degli idrocarburi liquidi ed analisi dei reflui provenienti dal trattamento degli idrocarburi prodotti nel “Centro olio Treocate” della società eni S.p.A., ubicata nel comune di Treocate (NO).**



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 dei controlli che la ex Divisione V "Laboratori di analisi e di sperimentazione per il settore minerario ed energetico" effettua nelle centrali di produzione e trattamento degli idrocarburi liquidi e gassosi, l'ing. Marcello Dell'Orso, coordinatore della Divisione V, coadiuvato dalla dr.ssa Andree Soledad Bonetti, hanno effettuato in data 11 giugno 2014, il campionamento degli idrocarburi liquidi, il campionamento dei reflui acquosi provenienti dal trattamento degli idrocarburi liquidi ed il controllo delle emissioni in atmosfera nel "Centro olio Trecate", concessione "Villafortuna-Trecate" della società eni S.p.A..

Alle operazioni di campionamento hanno assistito, in rappresentanza della società, l'Ing. Giuditta Torre (Capo Impianti), il sig. Francesco Selvaggi (responsabile HSE) ed l'ing. Giuseppe Pugliese (Production Manager On shore).

## Modalità di campionamento ed analisi del reflui acquosi provenienti dal trattamento degli idrocarburi prodotti

Il campionamento dei reflui acquosi provenienti dal trattamento degli idrocarburi liquidi e gassosi è stato effettuato in due punti: il primo in corrispondenza dell'uscita del serbatoio di stoccaggio 42TK2 (foto 1) del Centro olio, il secondo presso l'area pozzo di reiniezione TR-C (foto 2). Scopo dei due campionamenti è quello di verificare dal punto di vista analitico, la corrispondenza tra la composizione del liquido raccolto nel serbatoio di stoccaggio delle acque di strato separate dagli idrocarburi e le acque di strato inviate alla reiniezione.

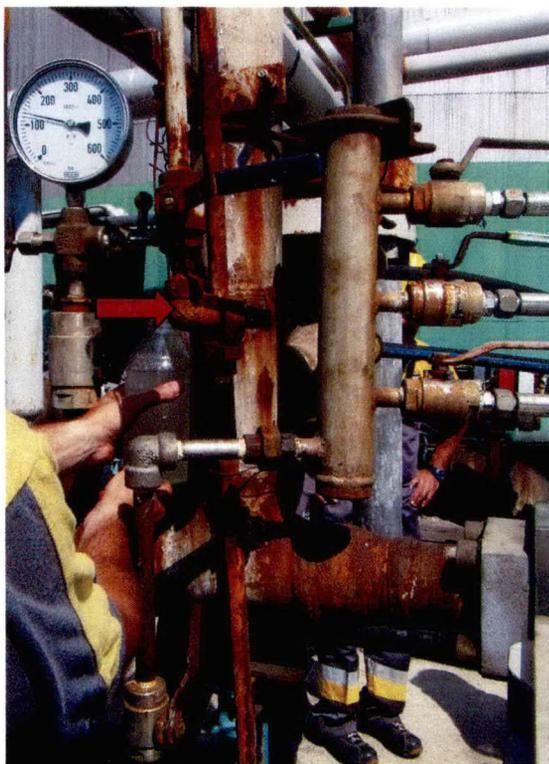


Foto 1 – Punto di campionamento reflui in corrispondenza del serbatoio di stoccaggio 42TK2 (freccia di colore rosso)

Mus

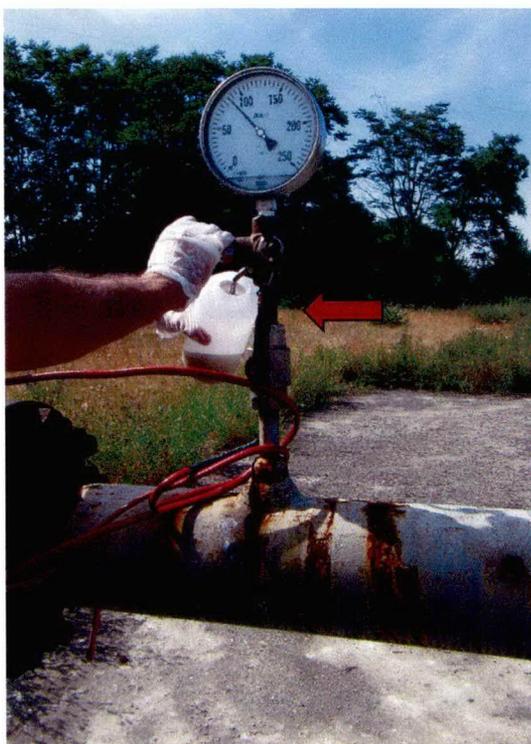


Foto 2 – Punto di campionamento reflui nell'area pozzo di reiniezione TR-C (freccia di colore rosso)

Sui reflui acquosi provenienti dal trattamento degli idrocarburi sono state eseguite le seguenti indagini analitiche:

- 1) misura del valore di pH, temperatura e conducibilità;
- 2) determinazione della concentrazione degli anioni e dei cationi mediante cromatografia ionica e determinazione alcalinità;
- 3) determinazione della concentrazione dei metalli mediante spettroscopia di assorbimento atomico;
- 4) determinazione del contenuto totale di idrocarburi per via gravimetrica.

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

Il pH, la temperatura e la conducibilità dei reflui acquosi provenienti dai due punti di campionamento, sono stati misurati rispettivamente mediante pHmetro mod. HI 8424 con sonda di temperatura e conduttimetro mod. HI 933100 della HANNA Instruments; i valori ottenuti sono riportati in tabella 1.

Parametro	Campione 42TK2	Campione TR - C
pH	6,98	6,90
Temperatura	38,1	38,2
Conducibilità (ms)	40,2	40,5

Tabella 1 – Valori di pH, conducibilità e temperatura

ms



2) *Determinazione dell'alcalinità e 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 società Dionex modello ICS 1000; mediante titolazione è stata determinata l'alcalinità. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 2.

Specie	u. m.	Campione 42TK2	Campione TR - C
Alcalinità	mg/l CaCO <sub>3</sub>	955,0	1.005,0
Fluoruri	mg/l	< 1,0	< 1,0
Cloruri	mg/l	12.441,7	12.359,8
Nitrati	mg/l	< 1,0	< 1,0
Fosfati	mg/l	< 1,0	< 1,0
Solfati	mg/l	820,4	820,0
Sodio	mg/l	8.375,8	8.081,6
Potassio	mg/l	356,3	392,0
Magnesio	mg/l	18,4	21,1
Calcio	mg/l	244,5	262,3

**Tabella 2 – Valori delle concentrazioni degli anioni e dei cationi**

3) *Determinazione della concentrazione dei metalli mediante spettroscopia di assorbimento atomico*

Le determinazioni analitiche del tenore in metalli sono state effettuate mediante Spettroscopia di Assorbimento Atomico (Spettrofotometro AAnalyst 7700 corredato di fornello di grafite e sistema idruri della società Perkin Elmer); i risultati ottenuti sono riportati in tabella 3.

*Me*



Metallo	u. m.	Campione 42TK2	Campione TR - C	Limite di rivelabilità L. R.
Sn	mg/l	< L. R.	< L. R.	0,0024
Be	mg/l	0,0003	0,0003	0,0001
Ba	mg/l	0,15	0,16	0,0020
Mn	mg/l	0,12	0,23	0,0003
As	mg/l	0,0026	0,0027	0,0017
Co	mg/l	0,0025	0,0080	0,0009
Zn	mg/l	0,008	0,009	0,0005
Pb	mg/l	0,018	0,008	0,0015
Cr	mg/l	0,044	0,178	0,0003
Fe	mg/l	0,5	4,2	0,2
Ni	mg/l	0,07	0,35	0,004
Cu	mg/l	0,002	0,005	0,001
Cd	mg/l	0,004	0,003	0,0001
Hg	mg/l	0,0008	0,0015	0,0002
V	mg/l	0,054	0,11	0,004
Se	mg/l	< L. R.	< L. R.	0,006

Tabella 3 – Valori delle concentrazioni dei metalli

In Allegato sono riportate le metodologie utilizzate per le determinazioni analitiche effettuate sui reflui acquosi.

#### 4) Determinazione del contenuto totale di idrocarburi

Il contenuto di idrocarburi totali è stato determinato per via gravimetrica (metodo APAT IRSA-CNR 29/2003, 5160-A2).

	u. m.	Campione 42TK2	Campione TR - C
Idrocarburi totali	mg/l	42,4	244,7



### Modalità di campionamento e determinazione del grado API degli idrocarburi liquidi prodotti

E' stata campionata un'aliquota di olio dal serbatoio di stoccaggio 13-TK1 (foto 3); sul campione è stata determinata la densità da cui è poi stato calcolato il grado API dalla equazione:

$$^{\circ}\text{API} = (141,5 / d) - 131,5$$

dove  $d$  indica la densità relativa dell'olio rispetto all'acqua calcolata alla temperatura di 60 °F (15,5 °C); ovvero:

$$^{\circ}\text{API} = (141,5 / 0,7920) - 131,5 = 47,2$$



Foto 3 – Punto di campionamento idrocarburi liquidi da serbatoio stoccaggio 13-TK1 (freccia di colore rosso)

Mus



### Modalità di campionamento ed analisi delle emissioni in atmosfera

Nel corso delle operazioni di campionamento ed analisi eseguite mediante l'analizzatore "Testo 350" della ditta Testo, risultavano attivi i seguenti punti di emissione convogliati:

- *Punto di emissione E2 – Caldaia produzione di vapore*



Foto 4: Punto di emissione E2 (camino indicato dalla freccia di colore verde)

Sono state effettuate due serie di misure dalle ore 12:20 alle ore 12:35 e dalle ore 15:00 alle ore 15:20 dell'11 giugno 2014. Nella tabella 4 sono riportate le medie dei valori misurati della temperatura dei fumi, delle concentrazioni di NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, e i rispettivi limiti prescritti nella Determina della Provincia di Novara n. 2486 del 12 settembre 2013 per il punto di emissione specifico. I valori riportati sono riferiti alle condizioni normali (273,15 °K e 101,3 kPa) e a un contenuto di O<sub>2</sub> nei fumi pari al 3%. Le foto n. 4 e 5 mostrano il punto di prelievo.

	u. m.	Media accertamenti in campo Testo 350-S/XL	Limiti Determina Provincia di Novara - punto E2
NO <sub>x</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	183,5	200
SO <sub>x</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	< 1	20
T fumi	°C	129,9	140

Tabella 4-Valori di concentrazione degli inquinanti e temperatura dei fumi



Foto 5: Punto di emissione E2; foro di campionamento con sonda di prelievo (freccia di colore rosso)

- *Punto di emissione E1 – Termodistruttore principale*

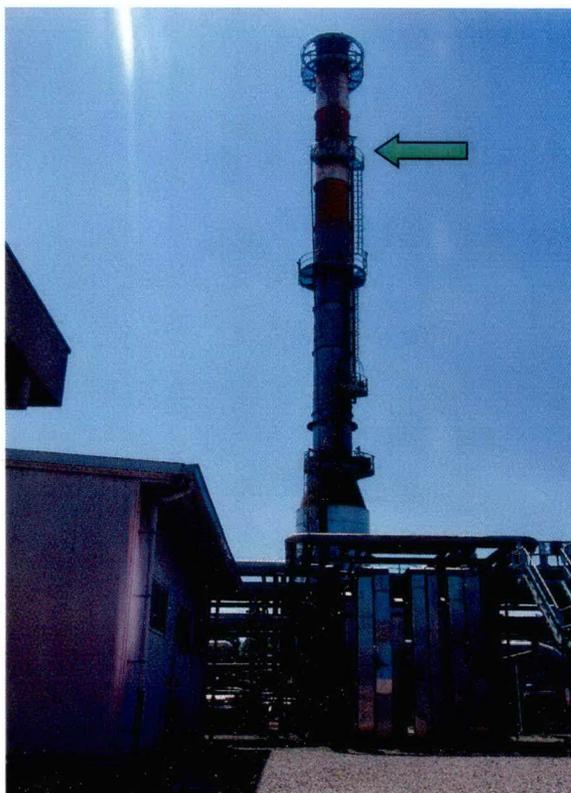


Foto 6: Punto di emissione E1 (camino indicato dalla freccia di colore verde)

Nis



Sono state effettuate tre serie di misure dalle ore 11:30 alle ore 11:50 del 11 giugno 2014. Nella tabella 5 sono riportate le medie dei valori misurati della temperatura dei fumi, delle concentrazioni di NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, e i rispettivi limiti prescritti nella Determina della Provincia di Novara n. 2486 del 12 settembre 2013 per il punto di emissione specifico. I valori riportati sono riferiti alle condizioni normali (273,15 °K e 101,3 kPa) e a un contenuto di O<sub>2</sub> nei fumi pari al 6%. Le foto n. 6 e 7 mostrano il punto di prelievo.

	u.m	Media accertamenti in campo Testo 350-S/XL	Limiti Determina Provincia di Novara - punto E1
NO <sub>x</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	131,7	200
SO <sub>x</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	5	10
Temp. fumi	°C	758,7	950

Tabella 5-Valori di concentrazione degli inquinanti e temperatura dei fumi

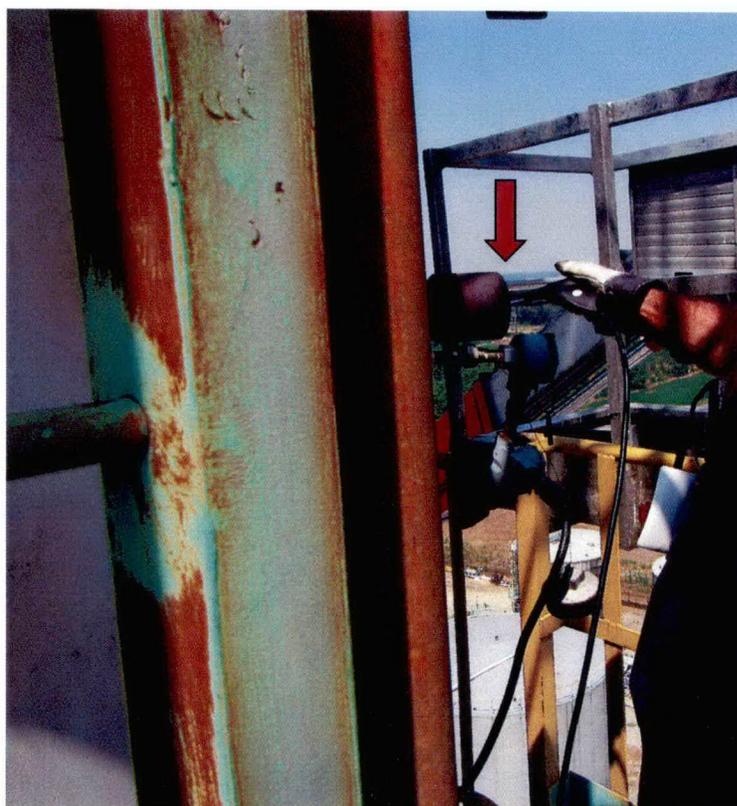


Foto 7: Punto di emissione E1; foro di campionamento con sonda di prelievo (freccia di colore rosso)

MS



### Conclusioni

**I risultati delle analisi evidenziano che i reflui acquosi prelevati dal serbatoio di accumulo delle acque di strato 42TK2 e dall'area pozzo TR-C, sono costituiti da acque di strato di composizione comparabile.**

**I valori degli inquinanti NO<sub>x</sub> ed SO<sub>x</sub> rilevati nei punti di emissione convogliati, risultano inferiori ai limiti prescritti dalla Determina della Provincia di Novara n. 2486 del 12 settembre 2013.**

Roma, 8 agosto 2014

I Funzionari Tecnici

dr. Renzo Montereali	<i>Renzo Montereali</i>
dr. Carlo Celletti	<i>Carlo Celletti</i>
dr.ssa Maria Colein	<i>Maria Colein</i>

Il coordinatore della ex Divisione V  
ing. Marcello Dell'Orso

*Marcello Dell'Orso*



## ALLEGATO

<b>Componente</b>	<b>Metodo analitico</b>
Alcalinità	IRSA 2010 B
Cloruri	IRSA 2004 - 4020
Solfati	IRSA 2004 - 4020
Calcio	IRSA 2004 - 3030
Magnesio	IRSA 2004 - 3030
Sodio	IRSA 2004 - 3030
Fluoruri	IRSA 2004 - 4020
Nitrati	IRSA 2004 - 4020
Fosfati	IRSA 2004 - 4020
Potassio	IRSA 2004 - 3030
Cromo totale	IRSA 2004 - 3150 B1
Cadmio	IRSA 2004 - 3120 B
Cobalto	IRSA 2004 - 3140 A
Nichel	IRSA 2004 - 3220 B
Piombo	IRSA 2004 - 3230 B
Zinco	IRSA 2004 - 3320 A
Rame	IRSA 2004 - 3250 B
Stagno	IRSA 2004 - 3280 B
Selenio	IRSA 2004 - 3260 A
Mercurio	IRSA 2004 - 3200 A1
Arsenico	IRSA 2004 - 3080 A
Antimonio	IRSA 2004 - 3060 B
Vanadio	IRSA 2004 - 3310 A
Berillio	IRSA 2004 - 3100 A
Bario	IRSA 2004 - 3090 B
Manganese	IRSA 2004 - 3190 B
Cobalto	IRSA 2004 - 3140 A
Ferro	IRSA 2004 - 3160 A
pH	IRSA 2004 - 2060
Conducibilità	IRSA 2004 - 2030

**Metodi analitici utilizzati per le determinazioni effettuate sui reflui acquosi**

Mb