



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 3330

Attività ispettiva sulla piattaforma di produzione “Garibaldi C” 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

Mus



Premessa

Nell'ambito della collaborazione in atto con la Capitaneria di Porto e su incarico del Direttore Generale della DGS-UNMIG, in data 10 settembre 2018 è stata effettuata una visita ispettiva sulla piattaforma di produzione "Garibaldi C" 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.

Con apparecchiature in dotazione alla Divisione V, è stata inoltre effettuata l'analisi in campo del gas naturale prodotto sulla piattaforma "Garibaldi C".

Il gas naturale prodotto sulla piattaforma "Garibaldi C" (36.000 Sm³ il giorno 10 settembre 2018, dato della società), dopo il trattamento di disidratazione meccanica, viene inviato alla centrale di "Casalborsetti" 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. Paolo Franzon (supervisore di campo) e Martino Marangon (capo piattaforma).



Foto 1 – Motovedetta CP 328



Risultati

1. Analisi del gas naturale

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 15:35 alle ore 15:50 prelevando il gas dal collettore di alimentazione del fuel gas servizi alla pressione di 16 bar; 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.

	u. m.	Valore medio composizione gas
metano	% moli	98,84
etano	% moli	0,01
propano	% moli	0,02
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	0,07
azoto	% moli	1,05

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	37,37	34,95 – 45,28
Indice di Wobbe	MJ/Sm ³	49,94	47,31 – 52,33
Densità relativa	---	0,560	0,555 – 0,7

Tabella 2 - Proprietà fisiche del gas naturale

ND



2. 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 (nessuno scarico il giorno 10 settembre 2018; dato della società), secondo quanto autorizzato 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 2 – campionamento a monte filtri



Foto 3 – campionamento a valle filtri

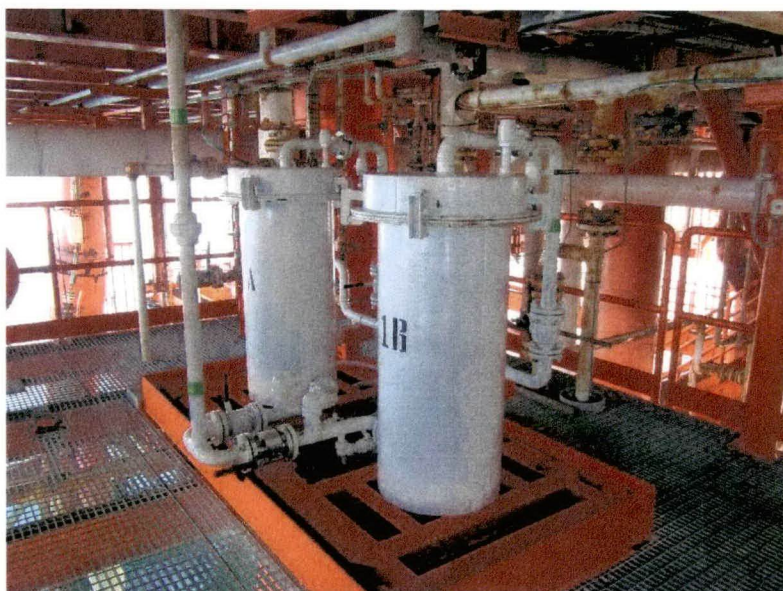


Foto 4 - Impianto di trattamento con filtri a carbone attivo



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 3.

Parametro	Acqua di strato a monte filtri a carbone attivo	Acqua di strato a valle filtri a carbone attivo
pH	6,80	7,70
Conducibilità (ms)	61,3	60,9
Temperatura (°C)	25	26

Tabella 3 - 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 4.

Parametro	Acqua di strato a monte filtri a carbone attivo	Acqua di strato a valle filtri a carbone attivo
Solidi sospesi totali (mg/l)	7	144

Tabella 4 - 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 5.



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	20.627	20.401	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	2.857	2.900	1,0
Sodio (Na ⁺)	mg/l	11.970	11.730	1,0
Potassio (K ⁺)	mg/l	453	454	0,5
Magnesio (Mg ²⁺)	mg/l	1.402	1.410	0,2
Calcio (Ca ²⁺)	mg/l	447	460	0,5
Ammonio (NH ₄ ⁺)	mg/l	36	< L.R.	2,0

Tabella 5 - 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 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 6.

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	0,0154	0,0188	0,0001
Ferro (Fe)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0005
Berillio (Be)	mg/l	0,0050	0,0046	0,0001
Arsenico (As)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0010
Zinco (Zn)	mg/l	< L.R.	0,0584	0,0005
Piombo (Pb)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0007

ms



Cromo totale (Cr)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0005
Nichel (Ni)	mg/l	< L.R.	0,0052	0,0007
Rame (Cu)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0003
Cadmio (Cd)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0001
Mercurio (Hg)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0010
Cobalto (Co)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0003
Vanadio (V)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0004
Alluminio (Al)	mg/l	0,0610	0,0284	0,0022
Bario (Ba)	mg/l	0,0796	0,1006	0,0010
Boro (B)	mg/l	4,5420	4,3578	0,1018
Selenio (Se)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0043
Stagno (Sn)	mg/l	0,0624	0,0622	0,0003

Tabella 6 - 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 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	< L.R.	2	1
trans-1,2 Dicloroethene	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
1,1 Dicloroetano	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
ciss-1,2 Dicloroethene	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
Triclorometano	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
Benzene	µg/l	18	< L.R.	1
1,2 Dicloroetano	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
Tricloroetilene	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
1,2 Dicloropropano	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
Bromodiclorometano	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
Toluene	µg/l	12	< L.R.	1
1,1,2 Tricloroetano	µg/l	6	4	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	13	10	1
m+p Xilene	µg/l	19	8	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.	6	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 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, 5 ottobre 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
Floruri	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