



# *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 3114

**Analisi del gas separato dalle frazioni liquide; controllo delle emissioni in atmosfera ed analisi dei reflui provenienti dal trattamento degli idrocarburi prodotti nella concessione “Val D’Agri” della società eni S.p.A., ubicata in provincia di Potenza (Basilicata).**

### **Premessa**

Per le attività di competenza della Divisione IV - Sezione U.N.M.I.G. di Napoli e in coordinamento con la stessa, la Divisione V “Laboratori di analisi e sperimentazione per il settore minerario ed energetico”, ha messo a punto un programma di verifica delle emissioni puntuali in atmosfera dell’impianto industriale “Centro Olio Val D’Agri” di trattamento degli idrocarburi estratti, nell’ambito della concessione di coltivazione unificata “Val D’Agri”.

Sono stati inoltre predisposti ulteriori controlli volti all’analisi dei reflui acquosi provenienti dal trattamento degli idrocarburi liquidi e gassosi prodotti e all’analisi della composizione del gas separato dalle frazioni liquide.

Nell’ambito di questi controlli, l’ing. Marcello Dell’Orso, coordinatore della Divisione V - Laboratori di analisi e sperimentazione per il settore minerario ed energetico, coadiuvato dalla dr.ssa Andree Soledad Bonetti, hanno effettuato in data 5 e 6 febbraio 2014 il campionamento dei reflui acquosi provenienti dal trattamento degli idrocarburi liquidi e gassosi, il controllo delle emissioni in atmosfera e il campionamento e l’analisi del gas naturale.

Alle operazioni di campionamento ed analisi hanno assistito in rappresentanza della società:

- il sig. Giuseppe Carone (Tecnico Produzione), l’ing. Maria Antonietta Teresa Oriolo (Tecnico Pratiche Autorizzative) e l’ing. Claudia Monfredini (Environmental Specialist) per i prelievi effettuati il 5 febbraio 2014;

- il sig. Federico Furlattini (Tecnico Produzione) per i prelievi effettuati il 6 febbraio 2014.



### Modalità di campionamento ed analisi del gas naturale

Il campionamento del gas separato dalle frazioni liquide e sottoposto a trattamento di disidratazione con glicol trietilenico (foto 1), è stato effettuato dalla linea di adduzione alla rete di distribuzione SNAM dove il gas viene immesso ad una pressione di circa 65 bar. L'analisi composizionale del gas (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) è stata condotta dai tecnici della Divisione V con l'aiusilio di un gascromatografo portatile modello  $\mu$ GC 3000 della società Agilent.



Foto 1 – Punto di campionamento (freccia di colore rosso)

Sono state effettuate due serie di misure dalle ore 10:20 alle ore 10:40 del 6 febbraio. 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 nella tabella 1.

Ms



	u. m.	Composizione media
metano	% moli	<b>69,75</b>
etano	% moli	<b>10,87</b>
propano	% moli	<b>5,82</b>
iso-butano	% moli	<b>0,59</b>
n-butano	% moli	<b>1,32</b>
iso-pentano	% moli	<b>0,31</b>
n-pentano	% moli	<b>0,38</b>
esano	% moli	<b>0,16</b>
anidride carbonica	% moli	<b>6,10</b>
azoto	% moli	<b>4,73</b>

**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.

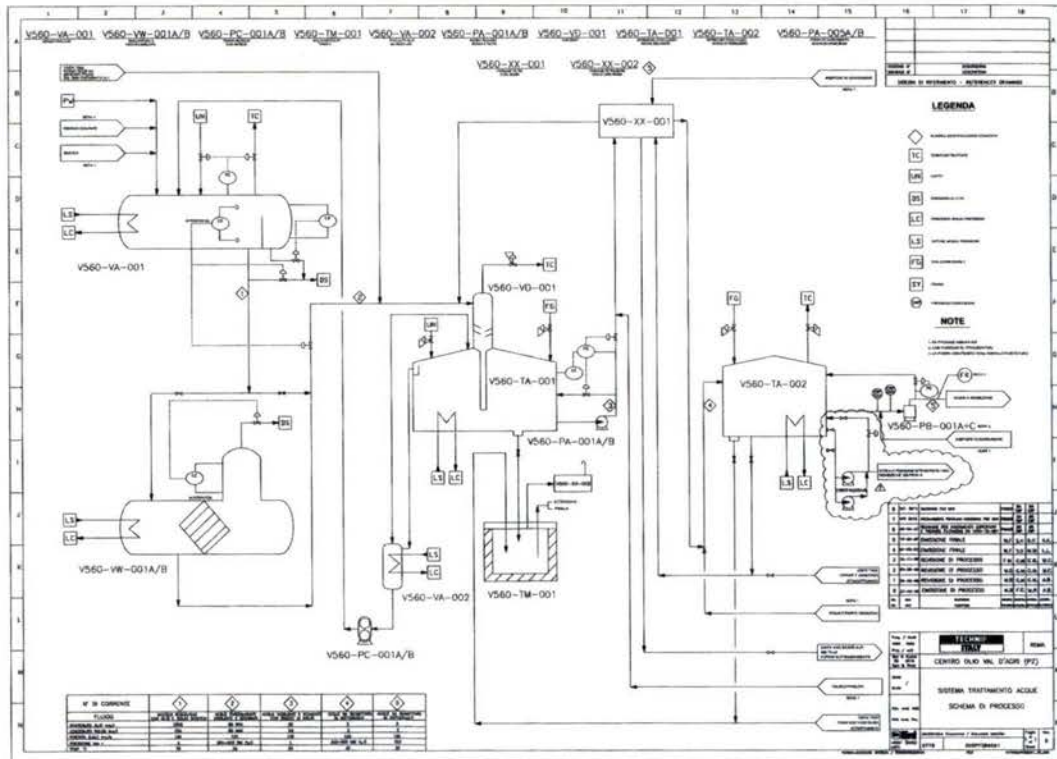
	u. m.	Valori medi
Potere calorifico superiore	MJ/Sm <sup>3</sup>	<b>41,103</b>
Indice di Wobbe	MJ/Sm <sup>3</sup>	<b>47,089</b>
Densità relativa	---	<b>0,7619</b>

**Tabella 2 - Proprietà fisiche del gas naturale**

Alcuni dei valori rilevati non rispondono ai parametri di qualità del gas naturale da convogliare nella rete dei metanodotti di trasporto nazionale e nelle reti regionali stabiliti dal 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). In particolare, la concentrazione di anidride carbonica e l'indice di Wobbe, sono al di fuori dei parametri di qualità previsti dal decreto (anidride carbonica  $\leq 3$  % molare; Indice di Wobbe 47,31÷52,33 MJ/Sm<sup>3</sup>). Il gas deve quindi essere miscelato con altro gas naturale di idonea composizione prima di essere immesso nella rete di trasporto nazionale.

### **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 tre punti: in data 6 febbraio in corrispondenza dell'uscita del serbatoio di stoccaggio V560-TA-002 (foto 2) e in corrispondenza delle baie di carico delle autobotti adibite al trasporto in discarica delle stesse (foto 3); in data 5 febbraio, presso l'area pozzo Costa Molina 2 (foto 4). Scopo dei tre campionamenti è quello di verificare dal punto di vista analitico, la corrispondenza tra la composizione del liquido avviato allo smaltimento tramite autobotte, la composizione delle acque di giacimento prelevate direttamente dall'area pozzo e inviate alla reiniezione, e la composizione del liquido raccolto nel serbatoio di stoccaggio delle acque di strato posto a valle del separatore (fig. 1 schema trattamento acque).



**Fig. 1. Schema trattamento acque. Legenda:** PW = acque da trattare provenienti dalle unità di separazione e stabilizzazione olio; V560-VA-001 = separatore gas; V560-VW-001A/B = disoleatori; V560-TA-001 = serbatoio di stoccaggio e separazione olio trascinato; V560-TM-001 = vasca raccolta fanghi; V560-XX-001 = filtri separatori di olio e solidi sospesi; V560-TA-002 = serbatoio di stoccaggio delle acque trattate da inviare alla reiniezione e il surplus alle pensiline di caricamento delle autobotti per lo smaltimento.



**Foto 2 – Punto di campionamento reflui da serbatoio di stoccaggio V560-TA-002 (freccia di colore rosso)**

*MMS*





Foto 3 – Punto di campionamento reflui da baie di carico autobotte (freccia di colore rosso)

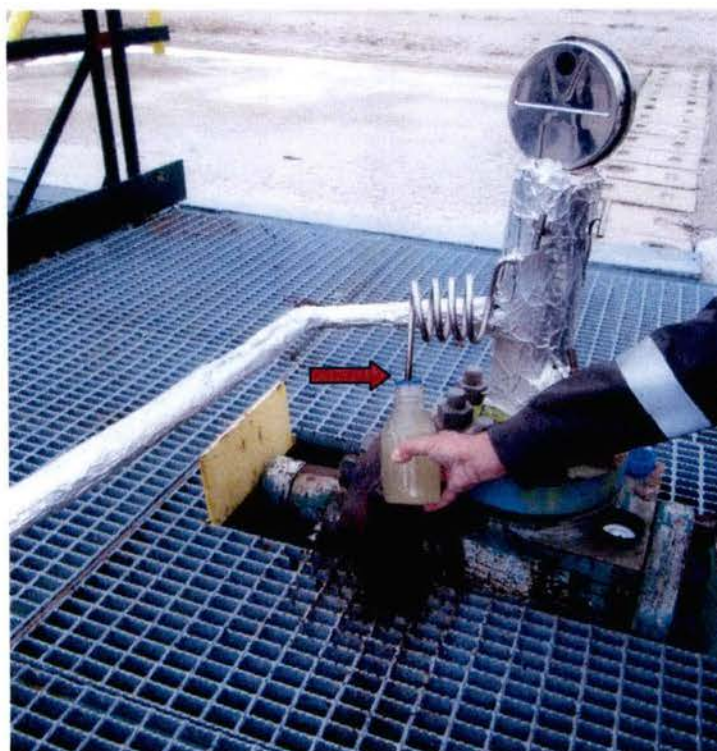


Foto 4 – Punto di campionamento reflui dall'area pozzo Costa Molina 2 (freccia di colore rosso)

mo



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;
- 3) determinazione della concentrazione dei metalli pesanti mediante spettrofotometria ad 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 tre punti di campionamento, sono stati misurati rispettivamente mediante pHmetro mod. HI 8424 e conduttimetro mod. HI 933100 della HANNA Instruments; i valori ottenuti sono riportati in tabella 3.

Parametro	Serbatoio V560 TA002	Baie carico Autobotte	Area Pozzo Costa Molina 2
pH	6,59	6,54	6,52
Temperatura	36,7	42,3	33,4
Conducibilità ms	15,2	15,1	15,8

Tabella 3 – Misure pH, conducibilità e temperatura

2) *Determinazione della concentrazione di anioni e cationi mediante cromatografia ionica*

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; i risultati ottenuti sono riportati in tabella 4.



Specie	u. m.	Serbatoio V560 TA002	Baie carico Autobotte	Area Pozzo Costa Molina 2
Fluoruri	mg/l	< 1	< 1	< 1
Cloruri	mg/l	4.503	4.475	4.629
Nitrati	mg/l	< 1	< 1	< 1
Fosfati	mg/l	< 1	< 1	< 1
Solfati	mg/l	823	773	760
Sodio	mg/l	2.638	2.619	2.702
Potassio	mg/l	402	402	381
Magnesio	mg/l	231	156	243
Calcio	mg/l	683	553	597

**Tabella 4 – Valori delle concentrazioni degli anioni e dei cationi**

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

Le determinazioni analitiche del tenore in metalli pesanti sono state effettuate mediante Spettroscopia di Assorbimento Atomico (Spettrofotometro AAnalyst 7700 corredato di fornetto di grafite e sistema idruri della società Perkin Elmer); i risultati ottenuti sono riportati in tabella 5.



Metallo	u. m.	Serbatoio V560 TA002	Baie di carico Autobotte	Area Pozzo Costa Molina 2	Limite di rivelabilità
Sn	mg/l	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,001
Be	mg/l	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003	0,0003
Ba	mg/l	0,058	0,070	0,046	0,005
Mn	mg/l	0,012	0,011	0,016	0,0002
As	mg/l	< 0,003	0,004	0,003	0,003
Co	mg/l	< 0,001	0,004	< 0,001	0,001
Zn	mg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,02
Pb	mg/l	0,010	0,018	0,006	0,0003
Cr	mg/l	0,002	0,002	0,003	0,0003
Fe	mg/l	0,70	1,6	0,70	0,17
Ni	mg/l	0,002	0,034	0,010	0,001
Cu	mg/l	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	0,0005
Cd	mg/l	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0001
Hg	mg/l	< 0,0020	< 0,0020	< 0,0020	0,0020
V	mg/l	0,013	0,014	0,014	0,003
Se	mg/l	< 0,003	< 0,003	< 0,003	0,003

**Tabella 5 – Valori delle concentrazioni dei metalli pesanti**

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).

	Serbatoio V560 TA002	Baie di carico Autobotte	Area Pozzo Costa Molina 2
Idrocarburi totali mg/l	117,4	42,9	84,8

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

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

- **Punto di emissione E11a – Turbogeneratore caldaia a recupero.**

Sono state effettuate tre serie di misure dalle ore 11:25 alle ore 11:40 del 6 febbraio. Nella tabella 6 sono riportate le medie dei valori misurati della temperatura dei fumi, delle concentrazioni di CO e NO<sub>x</sub> e i rispettivi limiti prescritti nella Deliberazione della Giunta della Regione Basilicata n. 627 del 4 maggio 2011 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> pari al 15%. La foto n. 5 mostra il punto di prelievo.

	Media accertamenti in campo Testo 350-S/XL	Limiti Determinazione dirigenziale Regione Basilicata punto E11a
CO mg/Nm <sup>3</sup>	<b>2</b>	60
NO <sub>x</sub> mg/Nm <sup>3</sup>	<b>51</b>	80
T fumi °C	<b>181</b>	177

**Tabella 6-Valori di concentrazione degli inquinanti e temperatura dei fumi**



Foto 5: Punto di emissione E11a; foro di campionamento con sonda di prelievo (freccia di colore rosso)

- **Punto di emissione E11b – Turbogeneratore caldaia a recupero.**

Sono state effettuate tre serie di misure dalle ore 11:45 alle ore 12:00 del 6 febbraio . Nella tabella 7 sono riportate le medie dei valori misurati della temperatura dei fumi, delle concentrazioni di CO e NO<sub>x</sub> e i rispettivi limiti prescritti nella Deliberazione Regionale del 4.05.2011 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> pari al 15%. Le foto n. 6 e 7 mostrano il punto di prelievo.

		Media accertamenti in campo Testo 350-S/XL	Limiti Determinazione dirigenziale Regione Basilicata punto E11b
CO	mg/Nm <sup>3</sup>	<b>2</b>	60
NO <sub>x</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	<b>51</b>	80
T fumi	°C	<b>170</b>	177

Tabella 7-Valori di concentrazione degli inquinanti e temperatura dei fumi



Foto 6: Punto di emissione E11b (camino indicato dalla freccia di colore verde)



Foto 7: Punto di emissione E11b; foro di campionamento con sonda di prelievo (freccia di colore rosso)

pus



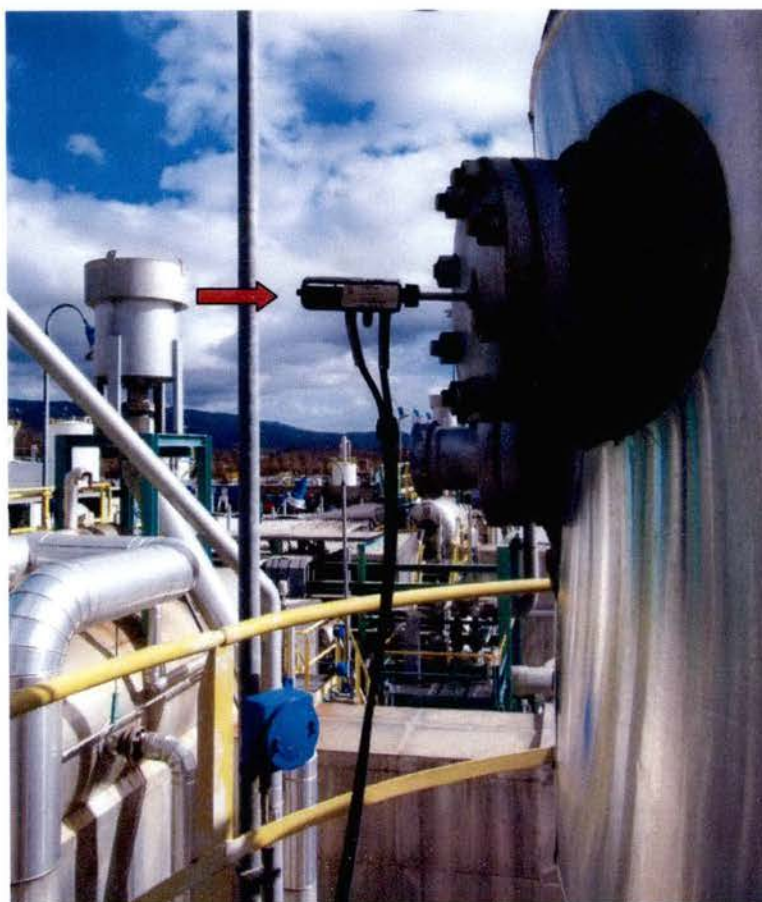


- **Punto di emissione E12b – Caldaia ausiliaria.**

Sono state effettuate tre serie di misure dalle ore 12:25 alle ore 12:40 del 6 febbraio. Nella tabella 8 sono riportate le medie dei valori misurati della temperatura dei fumi, delle concentrazioni di CO, NO<sub>x</sub> ed SO<sub>2</sub> e i rispettivi limiti prescritti nella Deliberazione Regionale del 4.05.2011 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> pari al 3%. La foto n. 8 mostra il punto di prelievo.

		Media accertamenti in campo Testo 350-S/XL	Limiti Determinazione dirigenziale Regione Basilicata punto E12b
CO	mg/Nm <sup>3</sup>	< 1	80
NO <sub>x</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	135	280
T fumi	°C	147	174

**Tabella 8-Valori di concentrazione degli inquinanti e temperatura dei fumi**



**Foto 8: Punto di emissione E12b; foro di campionamento con sonda di prelievo (freccia di colore rosso)**

- **Punto di emissione E12c – Caldaia ausiliaria.**

Sono state effettuate tre serie di misure dalle ore 12:05 alle ore 12:20 del 6 febbraio. Nella tabella 9 sono riportate le medie dei valori misurati della temperatura dei fumi, delle concentrazioni di CO, NO<sub>x</sub> ed SO<sub>2</sub> e i rispettivi limiti prescritti nella Deliberazione Regionale del 4.05.2011 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> pari al 3%. La foto n. 9 mostrano il punto di prelievo.

		Media accertamenti in campo Testo 350-S/XL	Limiti Determinazione dirigenziale Regione Basilicata punto E12c
CO	mg/Nm <sup>3</sup>	< 1	80
NO <sub>x</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	136	280
T fumi	°C	145	174

**Tabella 9-Valori di concentrazione degli inquinanti e temperatura dei fumi**



**Foto 9: Punto di emissione E12c; foro di campionamento con sonda di prelievo (freccia di colore rosso)**





- **Punto di emissione E03 – Forno ad olio diatermico.**

Sono state effettuate tre serie di misure dalle ore 12:45 alle ore 13:00 del 6 febbraio. Nella tabella 10 sono riportate le medie dei valori misurati della temperatura dei fumi, delle concentrazioni di CO, NO<sub>x</sub> ed SO<sub>2</sub> e i rispettivi limiti prescritti nella Deliberazione Regionale del 4.05.2011 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> pari al 3%. Le foto n. 10 e 11 mostrano il punto di prelievo.

		Media accertamenti in campo Testo 350-S/XL	Limiti Determinazione dirigenziale Regione Basilicata punto E03
CO	mg/Nm <sup>3</sup>	< 1	80
NO <sub>x</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	100	280
T fumi	°C	124	200

Tabella 10-Valori di concentrazione degli inquinanti e temperatura dei fumi



Foto 10: Punto di emissione E03 (camino indicato dalla freccia di colore verde)

ms



Foto 11: Punto di emissione E03; foro di campionamento con sonda di prelievo (freccia di colore rosso)

- **Punto di emissione E20 – Termodistruttore V580-FJ-951.**

Sono state effettuate tre serie di misure dalle ore 15:30 alle ore 16:00 del 5 febbraio e due serie di misure dalle ore 16:45 alle ore 17:00 del 6 febbraio. Nella tabella 11 sono riportate le medie dei valori misurati della temperatura dei fumi, delle concentrazioni di CO, NO<sub>x</sub> ed SO<sub>2</sub> e i rispettivi limiti prescritti nella Deliberazione Regionale del 4.05.2011 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> pari al 6%. Le foto n. 12 e 13 mostrano il punto di prelievo.

	Media accertamenti in campo Testo 350-S/XL	Limiti Determinazione dirigenziale Regione Basilicata punto E20
CO mg/Nm <sup>3</sup>	<b>8</b>	80
NO <sub>x</sub> mg/Nm <sup>3</sup>	<b>111</b>	280
SO <sub>2</sub> mg/Nm <sup>3</sup>	<b>106</b>	200
T fumi °C	<b>727</b>	---

Tabella 11-Valori di concentrazione degli inquinanti e temperatura dei fumi





Foto 12: Punto di emissione E20 (camino indicato dalla freccia di colore verde)



Foto 13: Punto di emissione E20; foro di campionamento con sonda di prelievo (freccia di colore rosso)

ms



- **Punto di emissione E04 bis – Termodistruttore V230-FJ-001.**

Sono state effettuate tre serie di misure dalle ore 14:50 alle ore 15:10 del 5 febbraio e due serie di misure dalle ore 16:05 alle ore 16:15 del 6 febbraio. Nella tabella 12 sono riportate le medie dei valori misurati della temperatura dei fumi, delle concentrazioni di CO, NO<sub>x</sub> ed SO<sub>2</sub> e i rispettivi limiti prescritti nella Deliberazione Regionale del 4.05.2011 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> pari al 6%. Le foto n. 14 e 15 mostrano il punto di prelievo.

**Tabella 12-Valori di concentrazione degli inquinanti e temperatura dei fumi**

	Media accertamenti in campo Testo 350-S/XL	Limiti Determinazione dirigenziale Regione Basilicata punto E04 bis
CO mg/Nm <sup>3</sup>	< 1	80
NO <sub>x</sub> mg/Nm <sup>3</sup>	171	280
SO <sub>2</sub> mg/Nm <sup>3</sup>	291	(*)
T fumi °C	609	---

(\*) Il termodistruttore V230-FJ-001 (E04 bis) è autorizzato ad emettere un flusso di massa di SO<sub>2</sub> pari a **21.680 kg/anno**



Foto 14: Punto di emissione E04 bis (camino indicato dalla freccia di colore verde)

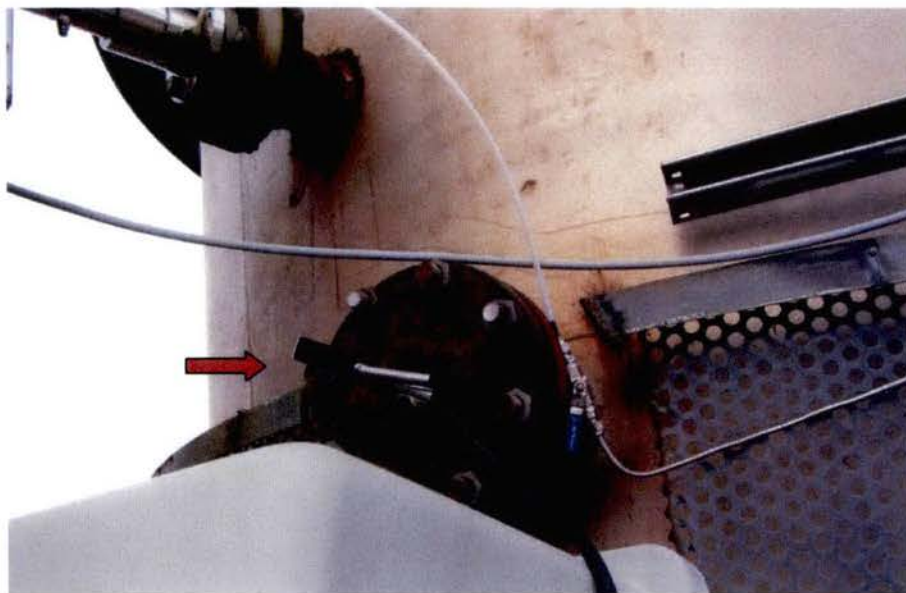


Foto 15: Punto di emissione E04 bis; foro di campionamento con sonda di prelievo (freccia di colore rosso)

Per ciò che attiene il valore dell'inquinante SO<sub>2</sub> emesso dal camino del termodistruttore E04 bis, la già citata Deliberazione Regionale del 4.05.2011, riporta i limiti ammissibili espressi non come valori di concentrazione bensì come flusso massico, cioè 21.680 kg di SO<sub>2</sub> emesso annualmente. Pertanto dalla media dei valori di concentrazione rilevati nei giorni del prelievo ed analisi, si può soltanto ricavare una stima del flusso massico annuale, presupponendo che le concentrazioni misurate nelle ore di prelievo rimangano costanti per le 8.030 ore di funzionamento annuale del termodistruttore.

Da tale estrapolazione, considerando la portata media annua dei fumi anidri emessi dal camino pari a 3.468 Nm<sup>3</sup>/h (dato fornito dalla Soc. eni S.p.A.), si ricava un valore del flusso massico pari a 8.104 Kg/anno, valore che rientra nei limiti prescrittivi e che comunque rappresenta una situazione "puntuale", cioè una estrapolazione annuale di un valore di concentrazione determinato su base oraria, che può essere soggetto ad ampie oscillazioni.





### Conclusioni

**I risultati delle analisi evidenziano che i reflui acquosi prelevati dal serbatoio di accumulo delle acque di strato a valle del separatore, dalle baie di carico delle cisterne di trasporto all'impianto di smaltimento e dall'area pozzo Costa Molina 2, sono costituiti da acque di strato di composizione comparabile.**

**I valori degli inquinanti CO, NO<sub>x</sub> ed SO<sub>2</sub> rilevati nei punti di emissione convogliati, risultano inferiori ai limiti prescritti dalla Deliberazione della Giunta della Regione Basilicata n. 627 del 4 maggio 2011.**

**Per quanto riguarda le indagini eseguite sul gas naturale, si riscontra la sostanziale corrispondenza dei valori rilevati con quelli dei campionamenti precedenti.**

Roma, 28 maggio 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 dei Laboratori  
ing. Marcello Dell'Orso

*Marcello Dell'Orso*



## ALLEGATO

<b>Componente</b>	<b>Metodo analitico</b>
Cloruri	IRSA 2004 - 4020
Solfati	IRSA 2004 - 4020
Calcio	IRSA 2004 - 3030
Magnesio	IRSA 2004 - 3030
Sodio	IRSA 2004 - 3030
Floruri	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