



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 3277

Attività ispettiva sulla piattaforma di produzione “Arianna A” 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



Premessa

Nell'ambito della collaborazione in atto con le Capitanerie di Porto e su incarico del Direttore Generale della DGS-UNMIG, in data 26 settembre 2017 è stata effettuata una visita ispettiva sulla piattaforma di produzione "Arianna A" 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 Tiziana Veneruso, ha 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.

Con apparecchiature in dotazione alla Divisione V, è stata effettuata l'analisi in campo del gas naturale prodotto sulle piattaforme "Arianna A" e "Arianna Cluster".

Il gas naturale prodotto sulle piattaforme (653.131 Sm³ in alta pressione e 8.885 Sm³ in bassa pressione su "Arianna A" e 65.498 Sm³ su "Arianna Cluster" il giorno 26 settembre 2017, dati della società), dopo il trattamento di disidratazione meccanica, viene inviato su "Cervia A" e successivamente alla centrale di "Rubicone" dove viene ulteriormente disidratato, tramite trattamento con *glicol dietilenico*, prima dell'immissione nella rete SNAM.

Alle operazioni di campionamento ha assistito in rappresentanza della società l'ing. Marco Antonio Cortini (supervisore di campo).



Foto 1 – Motovedetta CP 328

Mw



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 quattro misure dalle ore 12:10 alle ore 12:25 prelevando il gas dalla linea di alimentazione del fuel gas servizi; 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	99,42
etano	% moli	0,08
propano	% moli	0,08
iso-butano	% moli	0,02
n-butano	% moli	< 0,01
iso-pentano	% moli	0,01
n-pentano	% moli	< 0,01
esano	% moli	< 0,01
anidride carbonica	% moli	0,03
azoto	% moli	0,36

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 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	37,73	34,95 – 45,28
Indice di Wobbe	MJ/Sm ³	50,50	47,31 – 52,33
Densità relativa	---	0,5582	0,5548 – 0,8

Tabella 2 - Proprietà fisiche del gas naturale

MMS



2. Modalità di campionamento ed analisi dei reflui liquidi (acqua di strato)

Sono stati prelevati 2 campioni delle acque di strato, in ingresso e in uscita dell'impianto di trattamento con filtri a carbone attivo (foto 2). Le acque di strato separate dal gas naturale prodotto sulle due piattaforme, vengono scaricate a mare dopo il trattamento con filtri a carbone attivo operato su "Arianna A" (17,4 m³ scaricati il giorno 26 settembre 2017, dato della società), secondo quanto autorizzato dal Decreto del Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare- Direzione Generale per la Protezione della Natura e del Mare, PNM-DEC-2012-184 del 02/04/2012 e dal successivo Decreto di modifica prot. 38696 - 20/11/2012 - PNM - VI; volume max. giornaliero autorizzato pari a 30 m³.



Foto 2 - 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	7,40	7,80
Conducibilità (ms)	49,1	48,5
Temperatura (°C)	24	21

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)	77	36

Tabella 4 - 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 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	18.360	18.275	0,5
Nitrati (NO ₃ ⁻)	mg/l	< L.R.	< L.R.	1,0
Fosfati (PO ₄ ³⁻)	mg/l	< L.R.	< L.R.	5,0
Solfati (SO ₄ ²⁻)	mg/l	< L.R.	< L.R.	1,0
Sodio (Na ⁺)	mg/l	10.968	10.967	1,0
Potassio (K ⁺)	mg/l	167	283	0,5
Magnesio (Mg ²⁺)	mg/l	220	239	0,2
Calcio (Ca ²⁺)	mg/l	488	346	0,5
Ammonio (NH ₄ ⁺)	mg/l	250	213	2,0

Tabella 5 - 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 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	0,6754	0,8422	0,0001
Ferro (Fe)	mg/l	0,7918	0,1570	0,0008
Berillio (Be)	mg/l	0,0110	0,0110	0,0001
Arsenico (As)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0010
Zinco (Zn)	mg/l	0,0644	0,0664	0,0002
Piombo (Pb)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0036
Cromo totale (Cr)	mg/l	0,0062	0,0030	0,0002
Nichel (Ni)	mg/l	0,0024	0,0025	0,0004
Rame (Cu)	mg/l	< L.R.	0,0026	0,0006
Cadmio (Cd)	mg/l	0,0026	0,0024	0,0001
Mercurio (Hg)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0010
Cobalto (Co)	mg/l	0,0020	< L.R.	0,0005
Vanadio (V)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0008
Alluminio (Al)	mg/l	0,0520	0,0510	0,0008
Bario (Ba)	mg/l	5,8596	1,9880	0,0007
Boro (B)	mg/l	30,9180	14,9470	0,0015
Selenio (Se)	mg/l	0,0112	0,0094	0,0020
Stagno (Sn)	mg/l	0,0022	0,0020	0,0001

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	8,29	0,89	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	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Vinil Cloruro	$\mu\text{g/l}$	216	34	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	$\mu\text{g/l}$	27	< L.R.	1
Triclorometano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Benzene	$\mu\text{g/l}$	149	2	1
1,2 Dicloroetano	$\mu\text{g/l}$	8	< 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
Bromodiclorometano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Toluene	$\mu\text{g/l}$	46	< L.R.	1
1,1,2 Tricloroetano	$\mu\text{g/l}$	4	< L.R.	1
Tetracloroetilene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Dibromoclorometano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,2 Dibromoetano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1



Clorobenzene	µg/l	< L.R.	< L.R.	1
Etilbenzene	µg/l	41	< L.R.	1
m+p Xilene	µg/l	15	< 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	2	< 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 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 in maniera sostanziale sui valori di concentrazione dei metalli e degli altri elementi analizzati, risultando i valori dello stesso ordine di grandezza; le analisi dei metalli e degli altri elementi sono state effettuate esclusivamente a fini conoscitivi.**

Roma, 15 novembre 2017

I Funzionari Tecnici:

dr. Renzo Montereali .. *Renzo Montereali*
 dr.ssa Maria Colein .. *Maria Colein*
 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
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

MS