



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 3274

Attività ispettiva sulla piattaforma di produzione Cervia A e sulla piattaforma di compressione Cervia K 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 sulle piattaforme di produzione Cervia A e di compressione Cervia K, della società eni S.p.A., ubicate nell'offshore adriatico.

Il gas naturale in bassa pressione, disidratato meccanicamente, proveniente dalle piattaforme "Cervia B", "Cervia C", Cervia Cluster", "Anemone B", "Anemone Cluster", "Arianna", "Arianna Cluster", "Azalea B", "Naide", raccolto sulla piattaforma "Cervia A", viene trasferito sulla piattaforma "Cervia K" dove viene compresso a circa 60 bar e inviato alla centrale "RUBICONE" (470.300 Sm³ il giorno 26 settembre, dato della società), dove viene ulteriormente disidratato, tramite trattamento con glicol dietilenico, prima dell'immissione nella rete SNAM.

Le piattaforme sono state raggiunte 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 separata dagli idrocarburi gassosi a monte e a valle dell'impianto di trattamento con filtri a carbone attivo su "Cervia A" e dell'acqua di mare utilizzata per il raffreddamento del gas sottoposto a compressione su "Cervia K".

Con apparecchiature in dotazione alla Divisione V, sono state effettuate inoltre le misure delle concentrazioni degli inquinanti NO_x e CO, emessi dal camino del turbocompressore, KA-001, punto di emissione "E01" e il campionamento e l'analisi in campo del gas naturale trattato sulla piattaforma di compressione "Cervia K".

Alle operazioni di campionamento e misure hanno assistito in rappresentanza della società il sig. Matteo Pazzi (coordinatore campo Cervia) e Calogero Comandatore (capo piattaforma).



Foto 1 – Motovedetta CP 328



Risultati

1- Analisi delle emissioni gassose su Cervia K

Sono state effettuate misure discontinue¹ mediante l'analizzatore elettrochimico dotato di celle e sensore specifico "Testo 350", nelle condizioni di esercizio più gravose dell'impianto, prelevando i fumi dal camino di scarico (foto 2) del turbocompressore KA-001, unico attivo al momento del campionamento e misure. Nella tabella 1 sono riportati i valori misurati della temperatura dei fumi, le medie dei valori di concentrazione rilevati per gli inquinanti CO, NO_x, e i rispettivi limiti di concentrazione prescritti nel Decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare di rilascio dell'Autorizzazione Integrata Ambientale prot. DEC-MIN-0000277 del 17/12/2015, per il punto di emissione specifico. I valori riportati in tabella 1 sono riferiti alle condizioni normali (273,15 °K e 101,3 kPa) e ad un contenuto di O₂ nei fumi pari al 15%.



Foto 2 - Punto di emissione attivo E01 con l'indicazione, mediante freccia gialla, della flangia di prelievo.

		Valori medi delle misure effettuate	Limiti prescritti AIA Cervia K DEC-MIN-0000277 del 17-12-2015
CO	mg/Nm ³	2	40
NO _x	mg/Nm ³	10	60
T fumi	°C	499	---

Tabella 1 - Valori di concentrazione degli inquinanti e temperatura dei fumi, punto di emissione "E01", turbina di compressione KA-001

¹ Allegato VI alla Parte V del D.Lgs. 152/2006 – Art. 2 - Comma 2.3. "Salvo diversamente indicato nel presente decreto, in caso di misure discontinue, le emissioni convogliate si considerano conformi ai valori limite se, nel corso di una misurazione, la concentrazione, calcolata come media di almeno tre letture consecutive e riferita ad un'ora di funzionamento dell'impianto nelle condizioni di esercizio più gravose, non supera il valore limite di emissione".

ms



2- Analisi del gas naturale su Cervia K

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 della turbina; 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 2.

	u. m.	Valore medio composizione gas
metano	% moli	99,45
etano	% moli	0,07
propano	% moli	0,06
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 2 - Composizione del gas naturale espresso in percento molare

In tabella 3 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	37,71	34,95 – 45,28
Indice di Wobbe	MJ/Sm ³	50,49	47,31 – 52,33
Densità relativa	---	0,5580	0,5548 – 0,8

Tabella 3 - Proprietà fisiche del gas naturale



3- Reflui liquidi (acqua di raffreddamento e acqua di strato)

Modalità di campionamento ed analisi

Sono stati prelevati 3 campioni: il primo dallo scarico denominato “SF1” relativo all’acqua di mare utilizzata per il raffreddamento, mediante gruppi scambiatori, del gas sottoposto a compressione nel punto di accesso ubicato sulla linea dello scarico in mare sulla piattaforma “Cervia K” (foto 3); gli altri due in ingresso e in uscita (foto 4 e 5) dell’impianto di trattamento con filtri a carbone attivo (foto 6) delle acque di strato sulla piattaforma “Cervia A”.

Le acque di strato, derivanti dal trattamento del gas naturale (produzione di gas del giorno 20 aprile 2016 pari a 82.717 Sm³, dato della società), prodotte sulla piattaforma “Cervia A” e quelle prodotte sulla piattaforma “Cervia Cluster” e convogliate sulla piattaforma “Cervia A” (6,1 m³ scaricati a mare il giorno 26 settembre 2017, dato della società), vengono scaricate a mare, dopo il trattamento con filtri a carbone attivo, secondo quanto previsto dall’autorizzazione rilasciata dal MATTM con DEC7DPN n. 183 del 2 aprile 2012 integrato dal Decreto di modifica prot. n. 38694-20/11/2012-PNM-VI; volume max. giornaliero autorizzato pari a 35 m³.

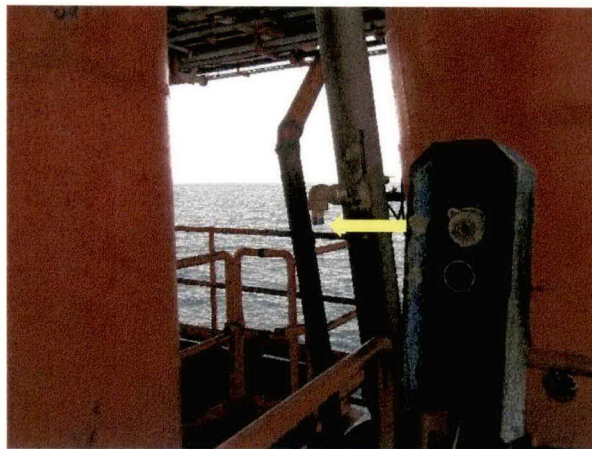


Foto 3 – Punto di campionamento acqua di raffreddamento (freccia di colore giallo)



Foto 4 - Campionamento a monte filtri

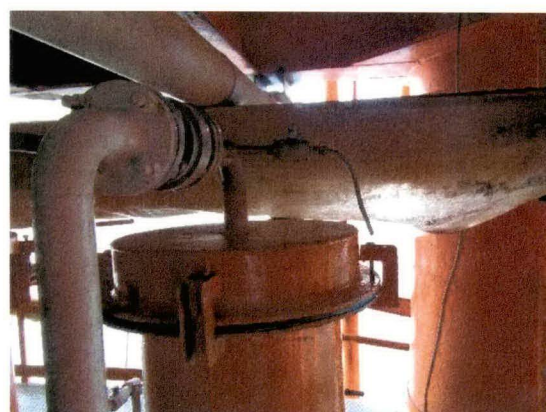


Foto 5 – Punto di campionamento a valle filtri



Foto 6 - 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, 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 4.

Parametro	SF1- acqua di mare utilizzata per il raffreddamento	Acqua di strato a monte filtri a carbone attivo	Acqua di strato a valle filtri a carbone attivo
pH	7,68	6,79	6,96
Conducibilità (ms)	56,4	48,7	49,2
Temperatura (°C)	33,2 ²	18,9	18,0

Tabella 4 - Valori di pH, conducibilità e temperatura

² Il D.Lgs. 152/06 prescrive (nota (1) in calce alla Tabella 3 dell'Allegato 5 alla Parte Terza) che: "Per il mare e per le zone di foce di corsi d'acqua non significativi, la temperatura dello scarico non deve superare i 35 °C e l'incremento di temperatura del corpo recipiente non deve in nessun caso superare i 3 °C oltre i 1000 metri di distanza dal punto di immissione"

ms



2) *Determinazione dei solidi sospesi totali nei tre campioni liquidi.*

Il quantitativo dei solidi sospesi totali è stato determinato per via gravimetrica sul residuo della filtrazione a 0,45 micron dell'acqua, essiccato fino a peso costante. I risultati ottenuti espressi in milligrammi per litro di acqua (mg/l), sono riportati in tabella 5.

Parametro	SF1 - acqua di mare di raffreddamento	Acqua di strato a monte filtri a carbone attivo	Acqua di strato a valle filtri a carbone attivo
Solidi sospesi totali mg/l	2	302	32

Tabella 5 - 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 6.

Parametro	u. m.	SF1 - acqua di mare di raffreddamento	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.	< L.R.	1,0
Cloruri (Cl ⁻)	mg/l	21.434	19.581	19.494	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	2.972	< L.R.	< L.R.	1,0
Sodio (Na ⁺)	mg/l	11.954	11.660	11.523	1,0
Potassio (K ⁺)	mg/l	482	145	118	0,5
Magnesio (Mg ²⁺)	mg/l	1.468	293	289	0,2
Calcio (Ca ²⁺)	mg/l	445	629	618	0,5
Ammonio (NH ₄ ⁺)	mg/l	< L.R.	197	247	2,0

Tabella 6 - 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 AAnalyst 700 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 7.

Metallo	u. m.	SF1 - acqua di mare di raffreddamento	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	0,0024	0,6536	0,9434	0,0001
Ferro (Fe)	mg/l	0,0306	4,5236	< L.R.	0,0007
Berillio (Be)	mg/l	0,0116	0,0078	0,0072	0,0001
Arsenico (As)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0010
Zinco (Zn)	mg/l	0,0508	0,0128	0,0604	0,0001
Piombo (Pb)	mg/l	< L.R.	0,0022	< L.R.	0,0011
Cromo totale (Cr)	mg/l	0,0036	0,0038	0,0012	0,0004
Nichel (Ni)	mg/l	0,0080	0,0084	0,0132	0,0005
Rame (Cu)	mg/l	0,0024	< L.R.	< L.R.	0,0002
Cadmio (Cd)	mg/l	0,0026	0,0018	< L.R.	0,0001
Mercurio (Hg)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0010
Cobalto (Co)	mg/l	0,0008	0,0024	0,0024	0,0001
Vanadio (V)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0004
Alluminio (Al)	mg/l	0,0536	0,0828	0,0714	0,0007
Bario (Ba)	mg/l	0,0730	20,8340	0,7104	0,0009
Boro (B)	mg/l	5,0602	13,8436	8,9168	0,0021
Selenio (Se)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0008
Stagno (Sn)	mg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	0,0056

Tabella 7 - Valori delle concentrazioni dei metalli

ms



5) *Determinazione dell'indice di idrocarburi nei tre campioni liquidi*

Il contenuto di idrocarburi è stato determinato mediante estrazione con solvente e gas cromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (UNI EN ISO 9377-2:2002) utilizzando un gas cromatografo 7890B della ditta Agilent. I risultati ottenuti, espressi in milligrammi per litro di acqua (mg/l), sono riportati in tabella 8.

Parametro	SF1 - acqua di mare di raffreddamento	Acqua di strato a monte filtri a carbone attivo	Acqua di strato a valle dei filtri a carbone attivo	Limite di rivelabilità L.R.	Valore limite previsto dal comma 5, Art. 104 del D.Lgs. 152/06 e s.m.i.
Idrocarburi (C10-C40) mg/l	0,11	32,7	2,1	0,05	40

Tabella 8 – 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 9.

Composto	u. m.	SF1 - acqua di mare di raffreddamento	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.	< L.R.	1
Vinil Cloruro	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	< L.R.	1
1,1 Dicloroethene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	224	205	1
trans-1,2 Dicloroethene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	< L.R.	1
1,1 Dicloroetano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	< L.R.	1
ciss-1,2 Dicloroethene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	63	38	1
Triclorometano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	< L.R.	1
Benzene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	245	190	1
1,2 Dicloroetano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	22	13	1
Tricloroetilene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	< L.R.	1
1,2 Dicloropropano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	< L.R.	1
Bromodiclorometano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	< L.R.	1
Toluene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	105	62	1
1,1,2 Tricloroetano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	33	18	1
Tetracloroetilene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	< L.R.	1
Dibromoclorometano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	< L.R.	1



1,2 Dibromoetano	µg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	1
Clorobenzene	µg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	1
Etilbenzene	µg/l	< L.R.	83	5	1
m+p Xilene	µg/l	< L.R.	61	25	1
Stirene	µg/l	< L.R.	2	< L.R.	1
Tribromometano	µg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	1
1,1,2,2 Tetracloroetano	µg/l	< L.R.	38	14	1
1,2,3 Tricloropropano	µg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	1
1,4 Diclorobenzene	µg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	1
1,2 Diclorobenzene	µg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	1
1,3,4 triclorobenzene	µg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	1
1,1,2,3,4,4-Esacloro-1,3-Butadiene	µg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	1
1,2,4,5 Tetraclorobenzene	µg/l	< L.R.	< L.R.	< L.R.	1

Tabella 9 – Composti organici volatili

Nell'allegato 1 sono riportate le metodologie utilizzate per le determinazioni analitiche effettuate sui reflui acquosi.

Conclusioni

Dai risultati delle analisi si ricava che:

- le concentrazioni degli inquinanti CO e NO_x nel punto di emissioni convogliate "E01", sono al di sotto dei limiti imposti dalla Decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare di rilascio dell'Autorizzazione Integrata Ambientale prot. DEC-MIN-0000277 del 17/12/2015 per la piattaforma "Cervia K";
- i parametri calcolati in base alla composizione molare del gas, rientrano tra i valori di accettabilità della qualità del gas stabiliti dal D.M. 19 febbraio 2007.

Per quanto riguarda i reflui acquosi si rileva che:

- la temperatura dello scarico "SF1" (acqua di raffreddamento del gas sottoposto a compressione su "Cervia K") è inferiore al limite previsto dal D.Lgs. 152/06;
- il contenuto di idrocarburi nell'acqua di strato campionata a valle dei filtri a carbone attivo sulla piattaforma "Cervia A" e scaricata a mare, risulta inferiore al valore limite previsto Art. 104, comma 5 del D.Lgs. 152/06 e s.m.i.;
- i dati analitici rilevati per lo scarico dell'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 (ad eccezione del bario e del boro) 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, 15 novembre 2017

I Funzionari Tecnici:

dr. Renzo Montereali *Renzo Montereali*

dr. Carlo Celletti *Carlo Celletti*

dr.ssa Maria Colein *Maria Colein*

Il coordinatore dei Laboratori
ing. Marcello Dell'Orso

..... *Marcello Dell'Orso*



Allegato 1

Componente	Metodo analitico
Alluminio	IRSA 2003 - 3020
Arsenico	IRSA 2003 - 3080-A
Bario	IRSA 2003 - 3020
Berillio	IRSA 2003 - 3020
Boro	IRSA 2003 - 3020
Cadmio	IRSA 2003 - 3020
Calcio	IRSA 2003 - 3030
Cloruri	IRSA 2003 - 4020
Cobalto	IRSA 2003 - 3020
Conducibilità	IRSA 2003 - 2030
Cromo totale	IRSA 2003 - 3020
Ferro	IRSA 2003 - 3020
Floruri	IRSA 2003 - 4020
Fosfati	IRSA 2003 - 4020
Indice di Idrocarburi	UNI EN ISO 9377-2
Composti organici volatili (VOC)	EPA 5030 C:2003 + EPA 8270 D:2007
Magnesio	IRSA 2003 - 3030
Manganese	IRSA 2003 - 3020
Mercurio	IRSA 2003 - 3200- A1
Nichel	IRSA 2003 - 3020
Nitrati	IRSA 2003 - 4020
pH	IRSA 2003 - 2060
Piombo	IRSA 2003 - 3020
Potassio	IRSA 2003 - 3030
Rame	IRSA 2003 - 3020
Selenio	IRSA 2003 - 3020
Sodio	IRSA 2003 - 3030
Solfati	IRSA 2003 - 4020
Solidi sospesi totali	IRSA 2003 - 2090 B
Stagno	IRSA 2003 - 3020
Vanadio	IRSA 2003 - 3020
Zinco	IRSA 2003 - 3020

Metodi analitici utilizzati per le determinazioni effettuate sui reflui acquosi