



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 3266

**Attività ispettiva sull'unità galleggiante di produzione e stoccaggio di idrocarburi Firenze
F.P.S.O (Floating Production Storage Offloading) della società eni S.p.A.**



Firenze “FPSO”

Via Antonio Bosio, 15 – 00161 Roma
tel. +39 06 47 053908 – fax +39 06 47053915
marcello.dellorso@mise.gov.it
www.unmig.mise.gov.it

MWS



Premessa

Su incarico del Direttore Generale della DGS-UNMIG, in data 20 giugno 2017 è stata effettuata una visita ispettiva sull'unità galleggiante di produzione e stoccaggio di idrocarburi liquidi "Firenze FPSO" della società eni S.p.A., ubicata nell'offshore adriatico, al largo della costa brindisina.

Il coordinatore della Divisione V, ing. Marcello Dell'Orso, coadiuvato dalle dr.sse Andree Soledad Bonetti e Ilaria Di Pilato, ha effettuato il campionamento dell'acqua di strato che viene separata dagli idrocarburi liquidi e gassosi a monte e a valle dell'impianto di trattamento e dell'acqua di mare utilizzata per il raffreddamento (scarichi SF20 e SF21 rispettivamente a dritta e a sinistra della nave, verso prua).

Con apparecchiature in dotazione alla Divisione V, è stato inoltre effettuato il campionamento e l'analisi in campo del gas naturale prodotto sull'unità galleggiante e la misura delle emissioni in atmosfera della turbina per la produzione di energia elettrica e della caldaia per la generazione del vapore necessario per il trattamento degli idrocarburi.

L'unità galleggiante "Firenze FPSO" è funzionale alla coltivazione del giacimento offshore mineralizzato ad olio denominato "Campo Aquila", concessione F.C2.AG ed è dotata di torretta prodiera e sistema di ancoraggio a mono ormeggio installato a prua della nave e collegato ad otto pali di fondazione infissi nel fondale marino tramite quattro coppie di linee di ormeggio a catena.

L'unità, nave ottenuta dalla conversione di una petroliera dotata di doppio scafo completo nella parte corrispondente alle casse per lo stoccaggio dell'olio, è collegata a ciascuno dei due pozzi sottomarini di produzione esistenti denominati "Aquila 2" e "Aquila 3" tramite un "production flexible riser" per il trasporto dei fluidi di giacimento (olio, gas e acqua di strato), un "service flexible riser" per l'invio del gas verso il pozzo per il sollevamento dell'olio (*gas lift*) o per l'iniezione di prodotti chimici, un "ombelicale" per il collegamento elettro-idraulico per funzioni di controllo e attivazione dei parametri di pozzo.

A bordo della FPSO vengono svolte le seguenti attività:

- ricezione del fluido di giacimento dai pozzi sottomarini, separazione dell'olio dal gas naturale e dall'acqua di strato, stabilizzazione e misurazione fiscale dell'olio, stoccaggio dell'olio prodotto nelle tanks di bordo;
- compressione e disidratazione del gas utilizzato per il *gas-lifting*, addolcimento (rimozione dell'H₂S con produzione di zolfo in polvere) del fuel gas utilizzato nelle turbine per la produzione di energia elettrica e nelle caldaie per la produzione del vapore di processo, addolcimento del gas in eccesso da inviare in torcia (*Grond Flare*) in cui confluiscono anche i gas provenienti dal processo e non reimpiegabili oltre alla combustione dei gas in situazioni di emergenza;
- trattamento dell'acqua di strato separata dagli idrocarburi (sistema di disoleazione a idrocycloni seguito da una unità di flottazione, un sistema di scrematura per la rimozione delle particelle di olio, una unità di strippaggio per l'eliminazione dell'H₂S) per il successivo scarico a mare.

Produzione di olio pari a 660 m³/giorno; consumo medio giornaliero di gas per i servizi dell'impianto pari a 35.000 Sm³; quantità media giornaliera di gas in eccesso inviato in torcia pari a 53.000 Nm³; quantità media giornaliera di *gas-lift* utilizzato pari a 150.000 Sm³ alla pressione di 135 bar; quantitativo medio di acqua di strato scaricata a mare pari a 800 m³ (dati forniti dalla società).

Alle operazioni di campionamento e misure hanno assistito in rappresentanza della società l'ing. Marco Serricchio (direttore responsabile) e il sig. Ignazio Caruso (supervisore di campo).



Risultati

1- Analisi del gas naturale addolcito

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 società Agilent.

Sono stati effettuati campionamenti ed analisi dalle ore 11:10 alle ore 11:40 del giorno 20 giugno 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	69,96
etano	% moli	15,92
propano	% moli	8,14
iso-butano	% moli	1,43
n-butano	% moli	2,15
iso-pentano	% moli	0,53
n-pentano	% moli	0,47
esano	% moli	0,12
anidride carbonica	% moli	0,86
azoto	% moli	0,31
Idrogeno solforato (H_2S)	% moli	0,10

Tabella 1 - Composizione del gas naturale espressa 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
Potere calorifico superiore	MJ/Sm^3	50,85
Indice di Wobbe	MJ/Sm^3	56,97
Densità relativa	---	0,7966

Tabella 2 - Proprietà fisiche del gas naturale

MS

2- Analisi delle emissioni gassose

Punto di emissione C1 – Turbina

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 1 e 2) della turbina per la generazione di energia elettrica C1, attiva al momento del campionamento e misure. Nella tabella 3 sono riportati i valori misurati della temperatura dei fumi, le medie dei valori di concentrazione rilevati per gli inquinanti CO, NO_x, SO_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 DEC-MIN-0000094 del 07/04/2017, per il punto di emissione specifico. I valori riportati sono riferiti alle condizioni normali (273,15 °K e 101,3 kPa) e ad un contenuto di O₂ nei fumi pari al 15%.

		Valori medi delle misure effettuate	Limiti prescritti AIA Firenze FPSO DEC-MIN-0000094 del 7/04/2017
CO	mg/Nm ³	< 1	20
SO _x	mg/Nm ³	4	6
NO _x	mg/Nm ³	48	50
T fumi	°C	559	---

Tabella 3 - Valori di concentrazione degli inquinanti e temperatura dei fumi, punto di emissione "C1"



Foto 1 - Punto di campionamento con sonda di prelievo

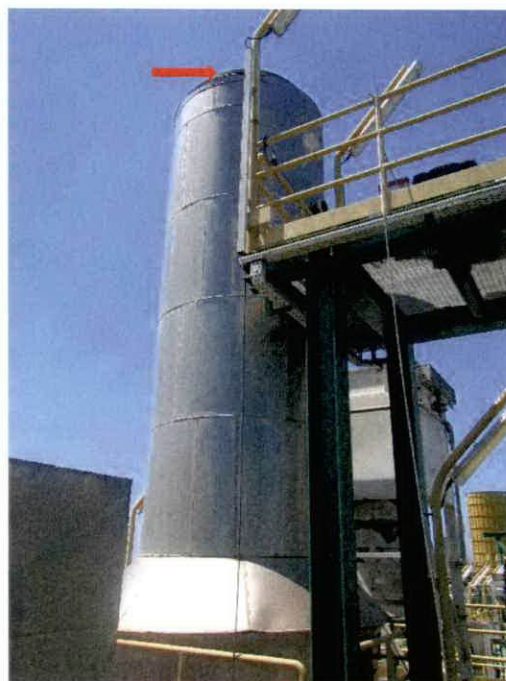


Foto 2 - Punto di emissione "C1"

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".



Punto di emissione C2 – Caldaia

Sono state effettuate, con l'analizzatore *TESTO 350*, misure discontinue nelle condizioni di esercizio più gravose dell'impianto, dalle ore 15:15 alle ore 16:24 del 20 giugno 2017, prelevando i fumi dal tronchetto di campionamento del camino di scarico (foto 3). Nella tabella 4 sono riportati i valori misurati della temperatura dei fumi, delle concentrazioni di *CO*, *NO₂*, *SO_x*, e i rispettivi limiti prescritti nel Decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare di rilascio dell'Autorizzazione Integrata Ambientale DEC-MIN-0000094 del 07/04/2017 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 *O₂* pari al 3%.

		Valori medi delle misure effettuate	Limiti prescritti AIA Firenze F.P.S.O. DEC-MIN-0000094 del 7/04/2017
CO	mg/Nm ³	14	12
SO _x	mg/Nm ³	17	35
NO ₂	mg/Nm ³	103	200
T fumi	°C	197	---

Tabella 4 - Valori di concentrazione degli inquinanti e temperatura dei fumi, punto di emissione C2



Foto 3 - Punto di campionamento con sonda di prelievo

ms



3- Modalità di campionamento ed analisi dei reflui liquidi (acqua di strato)

Sono stati prelevati 4 campioni: in ingresso e in uscita, dell'impianto di trattamento (foto 4) delle acque di strato e due campioni dell'acqua di mare utilizzata per il raffreddamento (foto 5 e 6). Le acque di strato, derivanti dal trattamento degli idrocarburi, vengono scaricate a mare, secondo quanto autorizzato dal Decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare DEC-MIN-0000094 del 07/04/2017; volume max. giornaliero autorizzato pari a 1.680 m³.



Foto 4 – Impianto di trattamento acque di strato



Foto 5 – Scarico SF21

MS



Foto 6 – Scarico SF20

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 del contenuto di idrocarburi totali;
- 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 quattro 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 5.

Parametro	Acqua di strato a monte trattamento	Acqua di strato a valle trattamento Scarico SF23	Acqua di mare di raffreddamento Scarico SF20	Acqua di mare di raffreddamento Scarico SF21
pH	6,69	6,23	8,30	8,27
Conducibilità (ms)	60,4	62,6	59,6	60,3
Temperatura (°C)	24	24	27	28

Tabella 5 - 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 6.

Parametro	Acqua di strato a monte trattamento	Acqua di strato a valle trattamento Scarico SF23
Solidi sospesi totali (mg/l)	11	26

Tabella 6 - Solidi sospesi totali

3) *Determinazione della concentrazione di anioni e cationi nei campioni di acqua di strato.*

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 modelli ICS 1000 e ICS 5000. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 7.

Parametro	u. m.	Acqua di strato a monte trattamento	Acqua di strato a valle trattamento Scarico SF23	Limite di rivelabilità L.R.
Fluoruri (F ⁻)	mg/l	< L.R.	< L.R.	1,0
Cloruri (Cl ⁻)	mg/l	24.123	24.164	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	676	1.312	1,0
Sodio (Na ⁺)	mg/l	12.562	12.555	1,0
Potassio (K ⁺)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,5
Magnesio (Mg ²⁺)	mg/l	845	858	0,2
Calcio (Ca ²⁺)	mg/l	1.543	1.519	0,5
Ammonio (NH ₄ ⁺)	mg/l	< L.R.	< L.R.	2,0

Tabella 7 - Valori delle concentrazioni degli anioni e dei cationi

4) *Determinazione della concentrazione dei metalli nei campioni di acqua di strato*

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 8.

ms



Metallo	u. m.	Acqua di strato a monte trattamento	Acqua di strato a valle trattamento Scarico SF23	Limite di rivelabilità L.R.
Manganese (Mn)	mg/l	0,0150	0,4170	0,0001
Ferro (Fe)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0007
Berillio (Be)	mg/l	0,0054	0,0054	0,0001
Arsenico (As)	mg/l	0,0250	< L.R.	0,0020
Zinco (Zn)	mg/l	0,0086	0,0080	0,0001
Piombo (Pb)	mg/l	0,0056	0,0060	0,0011
Cromo totale (Cr)	mg/l	0,0012	0,0020	0,0004
Nichel (Ni)	mg/l	0,0014	0,0022	0,0005
Rame (Cu)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0002
Cadmio (Cd)	mg/l	0,0014	0,0018	0,0001
Mercurio (Hg)	mg/l	0,010	< L.R.	0,0020
Cobalto (Co)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0001
Vanadio (V)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0004
Alluminio (Al)	mg/l	0,0024	0,0120	0,0007
Bario (Ba)	mg/l	0,6694	0,6582	0,0009
Boro (B)	mg/l	20,2520	19,8862	0,0021
Selenio (Se)	mg/l	0,0152	0,0052	0,0008
Stagno (Sn)	mg/l	< L.R.	0,0104	0,0056

Tabella 8 - Valori delle concentrazioni dei metalli

5) *Determinazione del contenuto di idrocarburi nei quattro campioni di acqua scaricata a mare*

Il contenuto di idrocarburi totali 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 9.

Parametro	Acqua di strato a monte trattamento	Acqua di strato a valle trattamento Scarico SF23	Acqua di mare di raffreddamento Scarico SF20	Acqua di mare di raffreddamento Scarico SF21	Limite di rivelabilità L.R.
Idrocarburi totali (mg/l) (C10-C40)	14,53	1,65	0,34	0,13	0,05

Tabella 9 – Idrocarburi totali

6) *Determinazione del contenuto in composti organici volatili (VOC) nell'acqua di strato scaricata a mare*

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

ms



rivelatore a spettrometria di massa (EPA 8270 D:2007). I risultati ottenuti, espressi in microgrammi per litro di acqua di strato ($\mu\text{g/l}$), sono riportati in tabella 10.

Composto	u. m.	Acqua di strato a monte trattamento	Acqua di strato a valle trattamento Scarico SF23	Limite di rivelabilità L.R.
Clorometano	$\mu\text{g/l}$	103	121	1
Vinil Cloruro	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,1 Dicloro Ethene	$\mu\text{g/l}$	144	< L.R.	1
1,2 Dicloro Ethene	$\mu\text{g/l}$	100	< L.R.	1
Triclorometano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Benzene	$\mu\text{g/l}$	833	539	1
1,2 Dicloroetano	$\mu\text{g/l}$	88	47	1
Tricloroetilene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,2 Dicloro Propano	$\mu\text{g/l}$	4	2	1
Bromodicloro Metano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Toluene	$\mu\text{g/l}$	753	534	1
1,1,2 Tricloro Etano	$\mu\text{g/l}$	36	13	1
Tetracloro etilene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
DibromoCloroMetano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,2 Dibromo Etano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Cloro Benzene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
Etil Benzene	$\mu\text{g/l}$	308	224	1
m+p Xilene	$\mu\text{g/l}$	96	90	1
Stirene	$\mu\text{g/l}$	7	7	1
Tribromo Metano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,1,2,2 Tetracloro Etano	$\mu\text{g/l}$	2	2	1
1,2,3 Tricloro propano	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,4 Dicloro Benzene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,2 Dicloro benzene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,3,4 tricloro Benzene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1
1,2,4,5 Tetraclorobenzene	$\mu\text{g/l}$	< L.R.	< L.R.	1

Tabella 10 – Composti organici volatili

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



Conclusioni

Dai risultati delle misure si ricava che:

- le concentrazioni degli inquinanti CO, NO_x e SO_x nei punti di emissioni convogliate “C1” e “C2”, sono al di sotto dei limiti imposti dal Decreto del Ministro dell’ambiente e della tutela del territorio e del mare di rilascio dell’Autorizzazione Integrata Ambientale prot. DEC-MIN-0000094 del 7/04/2017 ad eccezione del CO rilevato nel punto “C2” che risulta essere leggermente superiore al limite imposto; comunque la società ha 6 mesi di tempo dal rilascio dell’AIA per mettersi in regola con i limiti di emissione imposti nel citato Decreto;

Per quanto riguarda i reflui acquosi si rileva che:

- la temperatura degli scarichi “SF20” e “SF21” (acqua di mare di raffreddamento) è inferiore al limite previsto dal D.Lgs. 152/06²; il contenuto di idrocarburi risulta inferiore al limite di 40 mg/l (art. 104, comma 5 del D.Lgs. 152/06 e s.m.i);
- il contenuto di idrocarburi nell’acqua di strato campionata a valle dell’impianto di trattamento e scaricata a mare, risulta inferiore al valore limite (40 mg/l) previsto dall’art. 104, comma 5 del D.Lgs. 152/06 e s.m.i.; la temperatura misurata allo scarico è inferiore al limite previsto di 35 °C (Tabella 3, Allegato 5, Parte III del Dlgs. 152/06);
- 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 modo significativo 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;
- la determinazione del contenuto di idrocarburi volatili (VOC) nell’acqua di strato a monte e a valle dell’impianto di trattamento è stata effettuata a fini conoscitivi.

Roma, 27 luglio 2017

I Funzionari Tecnici:

dr. Renzo Montereali

Renzo Montereali

dr.ssa Maria Colein

Maria Colein

Il coordinatore della Divisione V
ing. Marcello Dell’Orso

Marcello Dell'Orso

²Il D.Lgs 152/06 prescrive infatti (come indicato nella 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.



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
Fluoruri	APAT IRSA-CNR 29/2003 – 4020
Fosfati	APAT IRSA-CNR 29/2003 – 4020
VOC	EPA 5030 C:2003 + EPA 8270 D:2007
Idrocarburi totali	UNI EN ISO 9377-2:2002
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