

Cliente Enel Produzione S.p.A. – Ing. SARTI

Indirizzo del cliente Enel Produzione S.p.A.
UB Genova
Via Idroscalo C.P.191
16100 Genova

Ordine Contratto per la fornitura di prodotti e servizi fra ENEL Produzione e CESI per il periodo 01-03-2002 / 28-02-2006 (rif. Cliente 05/SARTI/06) (L29121J)

Campioni/Oggetti in prova Aeriformi alle emissioni. Centrale di Genova – Camini n.1 e 2 - Verifica del rispetto dei limiti alle emissioni secondo DM 12.07.1990.

Prove eseguite Caratterizzazione dei microinquinanti organici ed inorganici alle emissioni.
SINTESI DEI RISULTATI OTTENUTI – ANNO 2005

Documenti normativi Vedi cap. 2

Data prove dal 15.02.2005 al 03.03.2005

I risultati di prova nel presente documento si riferiscono ai soli campioni/oggetti sottoposti a prova.
La parziale riproduzione di questo documento è permessa solo con l'autorizzazione scritta del CESI.

N. pagine 19 **N. pagine fuori testo** 0

Data di emissione 01.06.2005

Elaborato Rusconi Marcello Ettore (CESI-DAM)
5025698 3594 3111

Verificato Cipriano Domenico (CESI-DAM)
5025698 3591 3111

Approvato Cipriano Domenico (CESI-DAM)
5025698 3591 3111

Indice

1	INFORMAZIONI SPECIFICHE	3
2	NORMATIVA APPLICABILE	3
3	PREMESSA E SCOPI	3
4	QUADRO NORMATIVO DI RIFERIMENTO – LIMITI	4
5	PIANO SPERIMENTALE	7
6	DESCRIZIONE DELLE MODALITÀ DI CAMPIONAMENTO ED ANALISI	8
6.1	DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DEI METALLI IN TRACCE.....	8
6.2	DETERMINAZIONE IPA E NITRO-IPA.....	8
6.3	DETERMINAZIONE DEL NICHEL RESPIRABILE ED INSOLUBILE.....	9
6.4	DETERMINAZIONE DI ALOGENURI E SOV.....	9
6.5	DETERMINAZIONE DI PCDD E PCDF.....	9
6.6	DETERMINAZIONE DEL BENZENE.....	10
7	DESCRIZIONE DELLE PROVE ESEGUITE E DEI RISULTATI OTTENUTI	11
7.1	CAMINO 1.....	11
7.1.1	Composti elencati nelle Tab. A1 e B dell'All. 1 al DM 12.7.90 (metalli, IPA e Benzene).....	11
7.1.2	Composti elencati nelle Tab. A2 dell'All. 1 al DM 12.7.90 (classe I: PCDD/PCDF).....	13
7.1.3	Composti elencati nel § 8 dell'All. 3, parte A, del DM 12.7.90 (Sostanze Organiche Volatili).....	13
7.1.4	Composti elencati nel § 7 dell'All. 3, parte A, del DM 12.7.90 (Fluoruri, cloruri e bromuri).....	14
7.2	CAMINO 2.....	15
7.2.1	Composti elencati nelle Tab. A1 e B dell'All. 1 al DM 12.7.90 (metalli, IPA e Benzene).....	15
7.2.2	Composti elencati nelle Tab. A2 dell'All. 1 al DM 12.7.90 (classe I: PCDD/PCDF).....	17
7.2.3	Composti elencati nel § 8 dell'All. 3, parte A, del DM 12.7.90 (Sostanze Organiche Volatili).....	17
7.2.4	Composti elencati nel § 7 dell'All. 3, parte A, del DM 12.7.90 (Fluoruri, cloruri e bromuri).....	18
8	CONCLUSIONI	19

1 INFORMAZIONI SPECIFICHE

Data ricevimento dei campioni/oggetti in prova	n.a.
Luogo di esecuzione delle prove	Centrale di Genova
Laboratorio di prova	n.a.
Personale di prova CESI	C.Gatti, L.Spota
Presenti alle prove	
Documenti di riferimento	Vedi cap. 2
Informazioni sul campionamento	n.a.
Data di campionamento	Dal 15.02.2005 allo 03.03.2005
Eseguito da	C.Gatti, L.Spota
I campioni/oggetti provati devono essere conservati?	NO
Se SI fino al .././..	

Esiste documentazione di dettaglio non allegata al presente documento ? si

Conservata in:

- Server "Emi.cesi.lan":\backup\lavori\2005\ L29121J EOQ MICRO 2 GENOVA 2005 A5005127"
- Lab.Emissioni in raccoglitori EMISSIONI 2005 – 1°

2 NORMATIVA APPLICABILE

Le norme, tecniche e legislative, che saranno prese come riferimento nel presente documento sono le seguenti:
I riferimenti normativi che permettono di definire per le emissioni in esame i valori limite applicabili sono i seguenti:

- D.P.R. 203 del 24.05.88;
- Decreto del Ministero dell'Ambiente 12.07.90 "Linee Guida per il contenimento delle Emissioni" e successive modifiche e integrazioni;
- Decreto del Ministero dell'Ambiente 25.09.1992 "Disciplina delle emissioni di nichel";
- Decreto del Ministero dell'Ambiente 21.12.95 "Disciplina dei metodi di controllo delle emissioni in atmosfera dagli impianti industriali";
- Decreto del Ministero dell'Ambiente 25.08.2000 "Aggiornamento dei metodi di campionamento, analisi e valutazione degli inquinanti, ai sensi del decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1988, n.203".
- VDI 3868-I e II,
- UNI EN 13211,
- UNICHIM 723,
- UNICHIM 122,
- UNICHIM MU 632
- UNI EN 1948 I/II/III,
- ISO 7708

3 PREMESSA E SCOPI

In data 15.02.2005 è iniziato un ciclo di misure delle emissioni di inquinanti dai camini 1 e 2 della Centrale Enel Produzione S.p.A. di Genova con alimentazione a carbone già concordato con le competenti Autorità di controllo per la verifica del rispetto dei limiti alle emissioni. L'intervento si è concluso in data 03.03.2005.

Durante il periodo di misura le Unità termoelettriche corrispondenti sono state condotte secondo il normale programma di esercizio che è stato definito in accordo a quanto richiesto dal GRTN.

Oggetto del presente rapporto è la presentazione delle misure relative ai microinquinanti organici ed inorganici.

Il piano di caratterizzazione dei microinquinanti organici ed inorganici concordato ha previsto l'effettuazione delle seguenti misure:

- metalli (19 metalli previsti dal DM 12.07.90)
- SOV (sostanze organiche volatili)
- IPA (idrocarburi policiclici aromatici)
- Benzene
- Acidi alogenici
- Nichel respirabile ed insolubile
- PCDD/PCDF (policlorodibenzodiossine e policlorodibenzofurani)

4 QUADRO NORMATIVO DI RIFERIMENTO – LIMITI

Per quanto riguarda le sostanze non monitorate in continuo, generalmente definite microinquinanti, si fa riferimento alle "Linee guida per il contenimento delle emissioni di inquinanti degli impianti industriali e la fissazione dei valori minimi di emissione" del 12.7.90 (modificate, per quanto attiene al Nichel, come da DM 25.9.92), all'interno delle quali si deve pertanto far riferimento all'allegato 3, parte A (grandi impianti di combustione), punti 5, 6 e 8.

Nel seguenti prospetti si riportano le sostanze ivi elencate ed i limiti alle emissioni:

Tab. 2-I - sostanze inorganiche che si presentano sotto forma di gas o vapore

(da § 7 all. 3 parte A)

COMPOSTO	LIMITE mg/Nm ³
Cloro	5
Idrogeno solforato	5
Bromo e suoi composti espressi come acido bromidrico	5
Fluoro e suoi composti espressi come acido fluoridrico	5
Ammoniaca e composti a base di cloro espressi come HCl	100

Tab. 2-II - sostanze organiche volatili

(da § 8 all. 3 parte A)

COMPOSTO	LIMITE mg/Nm ³
SOV espresse come carbonio totale	300

Tab. 2-III - sostanze ritenute cancerogene e/o teratogene e/o mutagene
(da all. 1 § 1.1 - TABELLA A1, come richiamato da § 5 all. 3 parte A)

CLASSE I	CLASSE II	CLASSE III
Asbesto	Arsenico e suoi composti	Acrlonitrile
Benzo(a)pirene	Cromo (VI) e suoi composti	Benzene
Berillio e i suoi composti	Cobalto e suoi composti	1,3-Butadiene
Dibenzo(a,h)antracene	3,3-Diclorobenzidina	1-Cloro-2,3-Epossipropano
2-Naftilammina e sali	Dimetilsolfato	1,2-Dibromoetano
Benzo(a)antracene	Etilenimmina	1,2-Epossipropano
Benzo(b)fluorantene	Nichel e suoi composti ^(***)	1,2-Dicloroetano
Benzo(j)fluorantene	4-Aminobifenile e sali	Vinile cloruro
Benzo(k)fluorantene	Benzidina e suoi sali	1,3 Dicloro-2-Propanolo
Dibenzo(a,j)acridina	4,4'-Metilen bis (2 Cloroanilina) e suoi sali	Clorometil (Metil) Etere
Dibenzo(a,h)acridina	Dietilsolfato	N,N-Dimetilidrazina
Dibenzo(a)pirene	3,3'-Dimetilbenzidina e sali	Idrazina
Dimetilnitrosamina	Esametilfosfotriamide	Ossido di etilene
5-Nitroacenaftene	2 Metilaziridina	Etilentiourea
2-Nitronaftalene	Metil ONN Azossimetile Acetato	2-Nitropropano
1-Metil-3Nitro-1-Nitrosoguanidina	Sulfallate	Bis-Clorometiletere
Indeno(1,2,3-cd)pirene ^(***)	Dimetilcarbamoicloruro	3-Propanolide
	3,3'-Dimetossibenzidina e sali	1,3 Propansultone
		Stirene Ossido
LIMITE CLASSE I: 0.1 mg/Nm ³ (*)	LIMITE CLASSE II: 1 mg/Nm ³ (*)	LIMITE CLASSE III: 5 mg/Nm ³ (*)
LIMITE CLASSI I+II: 1 mg/Nm ³		
LIMITE CLASSI I+II+III: 5 mg/Nm ³		

(*) il limite indicato vale per la singola sostanza e per la somma delle sostanze appartenenti alla classe

(**) per quanto attiene al Ni e i suoi composti si considerano esclusivamente le emissioni in atmosfera nella forma respirabile ed insolubile (DM 25.9.92)

(***) non inserito nel DM 12/07/90; previsto dalla Tabella 1 Allegato 3 del DMA 25 agosto 2000

Tab. 2-IV - sostanze di tossicità e cumulabilità particolarmente elevate
(da all. 1 § 1.2 - TABELLA A2, come richiamato da § 5 all. 3 parte A)

CLASSE I	CLASSE II
Policlorodibenzodiossine	Policlorobifenili
Policlorodibenzofurani	Policlorotrifenili
	Policloronaftaleni
LIMITE CLASSE I: 0.01 mg/Nm ³ (*)	LIMITE CLASSE II: 0.5 mg/Nm ³ (*)

(*) il limite indicato vale per la singola sostanza e per la somma delle sostanze appartenenti alla classe

Tab. 2-V - sostanze che si presentano prevalentemente sotto forma di polvere

(da all. 1 § 2 - TABELLA B, come richiamato da § 6 all. 3 parte A)

CLASSE I	CLASSE II	CLASSE III
Cadmio e suoi composti	Selenio e suoi composti	Antimonio e suoi composti
Mercurio e suoi composti	Tellurio e suoi composti	Cianuri
Tallio e suoi composti	Nichel e i suoi composti ^(*)	Cromo (III) e suoi composti
		Manganese e suoi composti
		Palladio e suoi composti
		Piombo e suoi composti
		Platino e suoi composti
		Quarzo in polvere, se sotto forma di Silice cristallina
		Rame e suoi composti
		Rodio e suoi composti
		Stagno e suoi composti
		Vanadio e suoi composti
LIMITE CLASSE I: 0.2 mg/Nm ³ ^(*)	LIMITE CLASSE II: 2 mg/Nm ³ ^(*)	LIMITE CLASSE III: 10 mg/Nm ³ ^(*)
LIMITE CLASSI I+II: 2 mg/Nm ³		
LIMITE CLASSI I+II+III: 10 mg/Nm ³		

^(*) il limite indicato vale per la singola sostanza e per la somma delle sostanze appartenenti alla classe
^(**) inserito in elenco dal DM 25.9.92

5 PIANO SPERIMENTALE

Il prelievo e l'analisi dei fumi al fine della determinazione delle concentrazioni degli inquinanti convenzionali (biossido di zolfo (SO₂), ossidi di azoto (NO_x), monossido di carbonio (CO) oltre che dell'ossigeno (O₂) necessario alla loro normalizzazione) sono realizzati ed acquisiti in continuo dallo SME, verificato periodicamente come da DM 21.12.1995, delle Unità prese in considerazione. I valori ottenuti dallo SME sono peraltro a disposizione della locale Autorità di controllo.

Le altre sostanze elencate non monitorate in continuo, in relazione ai limiti imposti che ai bassi livelli che si riscontrano nelle emissioni da impianti termoelettrici, vengono genericamente indicate come "microinquinanti" organici o inorganici.

Una volta definito e concordato con le Autorità di controllo il piano di intervento si è poi proceduto a partire dal 27.04.2004 ad effettuare i prelievi e le misure del caso.

Durante le misure ed i prelievi, le unità termoelettriche sono state condotte in condizioni stazionarie e nel tipico assetto di esercizio normale al massimo carico consentito dal GRTN ed esercite a combustibile solido (carbone).

Nel corso di ciascuna prova sono stati registrati direttamente dallo SME i principali parametri di funzionamento dell'impianto (potenza generata e portate combustibile) al fine di documentarne la stazionarietà.

Sono stati eseguiti due campionamenti (un prelievo più un replicato) ed analisi per composto o classe di composti, come richiesto dal DM 12.7.90 (art. 4, comma 4).

6 DESCRIZIONE DELLE MODALITÀ DI CAMPIONAMENTO ED ANALISI

6.1 Determinazione della concentrazione dei metalli in tracce

Il campionamento dell'effluente gassoso in emissione per la determinazione dei metalli in tracce è stato effettuato mediante prelievi isocinetici in accordo alla norma VDI n° 3868 parti I e II (Determinazione dei metalli totali nelle emissioni convogliate). Il gas aspirato e depolverato è fatto gorgogliare attraverso soluzioni acide ed ossidanti che garantiscono il trattenimento dei metalli presenti anche nella fase gassosa.

Il sistema di campionamento è costituito da un ugello di prelievo disposto parallelamente alla direzione del flusso e, in serie ad esso, da un filtro piano in fibra di vetro termostato a 125 °C montato in coda alla sonda di campionamento. Ugelli e sonda sono in Titanio, mentre il portafiltro è in vetro. All'uscita dalla filtrazione, la linea di prelievo è suddivisa, tramite raccordi, in tre parti: due linee prevedono i sistemi di assorbimento (il primo per il solo mercurio, il secondo per gli altri metalli) e sono entrambe costituite da gorgogliatori in vetro ad alta efficienza, un separatore d'umidità (colonna di gel di silice) e, per ognuna delle due linee da una pompa di aspirazione seguita da un contatore volumetrico del gas campionato; sulla terza linea è posizionato il solo sistema di aspirazione preceduto da un separatore di umidità. La portata di aspirazione al filtro è quindi determinata dalla somma delle tre portate; con questo sistema è pertanto possibile mantenere la portata attraverso il sistema degli assorbitori relativamente bassa, così da ottenere un buon tempo di permanenza del gas a contatto con le soluzioni assorbenti sufficienti alla completa solubilizzazione dei composti inorganici, e permettere contemporaneamente il mantenimento di condizioni isocinetiche di prelievo.

Lo schema del sistema di campionamento garantisce l'integrità del campione per le seguenti ragioni:

- la sonda è inerte perché essendo completamente realizzata in titanio esclude contaminazione dell'effluente campionato;
- all'uscita del sistema filtrante termostato a 125 °C, l'umidità contenuta nei fumi (ancora allo stato gassoso) viene ripartita uniformemente nelle 3 derivazioni;
- al termine del prelievo tutto il treno di campionamento è lavato e le soluzioni di lavaggio sono raccolte e analizzate.

Durante il campionamento viene mantenuta sotto controllo la velocità e la temperatura dei fumi nel condotto, tramite un tubo di Darcy e termocoppia posti in prossimità del punto di prelievo.

L'analisi dei metalli è stata effettuata sul particolato raccolto, sulle soluzioni di assorbimento e di lavaggio, mediante l'utilizzo della spettrometria di massa con sorgente al plasma (ICP-MS) e della spettrometria di assorbimento atomico con generazione di idruri (FI/HG/AAS).

L'analisi dei metalli sulle polveri raccolte (filtro e parte solida contenuta nei lavaggi linea) viene effettuata in analogia a quanto sopra descritto, previa dissoluzione del campione secondo il metodo UNICHIM 723 (contenuto nel Manuale UNICHIM N. 122, parte III).

6.2 Determinazione IPA e Nitro-IPA

Il campionamento e l'analisi per la determinazione degli IPA sono stati effettuati in conformità all'Allegato 3 del DM del 25/08/2000.

Il campionamento dell'effluente gassoso in emissione viene effettuato mediante prelievi isocinetici. Il treno di campionamento è costituito da un ugello di prelievo disposto parallelamente alla direzione del flusso e, in serie ad esso, da un filtro piano in fibra di vetro montato all'altra estremità di una sonda di lunghezza adeguata all'esplorazione dell'intera sezione del condotto. La sonda è collegata ad un separatore d'umidità integrato da fiale adsorbenti, e da una pompa di aspirazione seguita da un contatore volumetrico del gas campionato.

Tale assetto strumentale consente di campionare simultaneamente le diverse fasi di interesse:

- polveri : su filtro piano in fibra di quarzo alla temperatura termostata di 125 °C;
- vapor d'acqua: per condensazione a 5°C;
- fase incondensabile: su fiale di resina adsorbente XAD-2;
- al termine del campionamento l'intero treno di prelievo è lavato con acetone, il solvente viene recuperato ed anch'esso destinato alle analisi.

Per IPA e Nitro IPA non sono stati eseguiti campionamenti con tracciatura dei supporti.

I campioni sono successivamente trattati in accordo a quanto previsto dall'Allegato 3 del DM del 25/08/2000.

In sunto, il trattamento eseguito è stato il seguente: le varie parti del treno di prelievo (filtro, condensa, lavaggi e resine XAD-2) sono state estratte con diclorometano e concentrate a piccolo volume; gli estratti sono stati riuniti in un unico campione e analizzati in GC/MS-SIM.

6.3 Determinazione del nichel respirabile ed insolubile

Metodo di riferimento: Metodo per la determinazione della concentrazione del Nichel presente in forma respirabile ed insolubile nelle emissioni aerodisperse – ENEL PIN/SPL UML Piacenza.

Il metodo citato, non esistendo norme di riferimento specifiche, prevede un campionamento con una sonda costituita da un separatore inerziale (ciclone) che separa la frazione avente un diametro aerodinamico equivalente $(Dae)_{50}$ superiore a $4.25 \mu\text{m}$. A tale primo frazionamento segue un filtro a porosità di $0.3 \mu\text{m}$ in fibra di quarzo (Whatman QMA) che trattiene la frazione di interesse (tra 4.25 e $0.3 \mu\text{m}$). L'intero sistema fino al filtro è realizzato in titanio.

Il criterio con cui è stato selezionato il sistema utilizzato parte dalla norma ISO 7708-1995 "Air quality - Particle size fraction definitions for health-related sampling"; tale norma definisce la frazione di massa del particolato inalato che penetra attraverso le vie aeree non ciliate; la norma definisce altresì convenzionalmente la curva di separazione ideale di un apparecchio idoneo al campionamento della suddetta frazione respirabile per adulti sani.

Le operazioni preliminari al campionamento da effettuare in sequenza sono le seguenti:

- misure di velocità dei fumi nei diversi punti del reticolo di campionamento;
- fissazione del volume di fumi necessario e sufficiente per le determinazioni analitiche del Nichel;
- calcolo del diametro dell'ugello di campionamento da inserire in testa alla sonda;
- calcolo della portata fissa di campionamento;
- calcolo dei diversi tempi di aspirazione per ogni punto del reticolo di campionamento

La determinazione analitica del nichel ^{respirabile ed insolubile} è effettuata per trattamento del filtro ottenuto dal campionamento. Per questo motivo il filtro su cui è stato campionato il particolato della frazione di interesse viene prima sottoposto ad eluizione, mediante trattamento con soluzione di ammonio acetato/acido citrico a pH 4.4 in bagno a ultrasuoni per 60 minuti, ottenendo in tal modo la separazione della frazione di Ni ^{respirabile solubile}. Sul residuo dell'eluizione si effettua una digestione totale con miscela di acido nitrico/acido perclorico/acido fluoridrico per la determinazione del Ni ^{respirabile insolubile}. La misura strumentale del Ni ^{respirabile insolubile} viene eseguita mediante spettrometria al plasma (ICP-MS).

6.4 Determinazione di alogenuri e SOV

La determinazione di alogenuri e SOV è stata effettuata in accordo rispettivamente agli Allegati 2 e 5 del DM del 25/08/2000.

6.5 Determinazione di PCDD e PCDF

PCDD e PCDF nelle emissioni sono stati prelevati ed analizzati facendo riferimento a quanto previsto dalla Norma UNI EN 1948 parti I-II-III.

Il treno di campionamento realizzato da CESI e conforme alla variante filtro/condensatore comprendeva:

- sonda e ugello in titanio termostata a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, munita di portafiltro in vetro (anch'esso termostato a $120 \text{ }^\circ\text{C}$) per filtri piani in fibra di quarzo (diam. 47 mm , porosità $0,3 \mu\text{m}$);
 - sistema di condizionamento del gas in uscita dal filtro, in vetro borosilicato, per raffreddare il gas a circa $6 \text{ }^\circ\text{C}$ e condensare l'umidità;
 - una prima fiala di vetro contenente circa 30 g di resina Amberlite XAD-2;
 - recipiente per la raccolta della condensa;
 - una seconda fiala di vetro contenente circa 30 g di resina Amberlite XAD-2 per trattenere eventuali incondensabili;
 - dispositivo di ulteriore trattenimento delle condense (trappola a gel di silice);
 - pompa di prelievo, in grado di aspirare circa $15\text{-}20 \text{ lt/min}$ di aeriforme.
- Tutta la zona contenente le fiale di XAD-2 e la condensa è stata sempre mantenuta ad una temperatura di $6 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ durante i campionamenti. I prelievi sono stati sempre condotti in condizioni isocinetiche, impiegando un flusso di campionamento di $10\text{-}15 \text{ l/min}$ (in funzione dell'isocinetismo), per un totale di circa 2 Nm^3 aspirati. La velocità dei fumi è stata misurata con un tubo di Pitot tipo S, mentre la temperatura con termocoppia tipo K. La tenuta del sistema di prelievo è stata controllata misurando il tenore di ossigeno nel condotto fumi ed a valle del treno di campionamento, utilizzando un analizzatore a cella elettrochimica. Al termine del periodo di campionamento, le fiale contenenti la resina XAD-2 e la condensa sono state raccolte e conservate a 4°C . Quindi, tutto il sistema è stato lavato con acetone. Il solvente di lavaggio è stato raccolto per la verifica della presenza di eventuali analiti adsorbiti sulle superfici del treno.

6.6 Determinazione del Benzene

Metodo di riferimento: UNI 10493

La procedura di campionamento utilizzata deriva dal metodo UNI 10493. I fumi sono stati prelevati impiegando una sonda; all'uscita della sonda si ha una separazione delle condense e il passaggio degli incondensabili su fiala di carbone attivo a due sezioni (800 mg/200 mg) con un flusso di 1 L/min. per un volume massimo di 50 L di aeriforme. Al termine del campionamento, condense e fiale sono state accuratamente tappate e conservate a 4°C fino al momento delle analisi.

In laboratorio, le due sezioni (800 e 200 mg) delle fiale di carbone attivo sono state trasferite in contenitori separati e desorbite, rispettivamente, con 3 e 2 ml di CS₂. Dopo 30 minuti di desorbimento, le soluzioni ottenute sono state analizzate con un gascromatografo Varian 3600 munito di rivelatore FID ed iniettore split-splitless, in modalità split. Gli analiti sono stati separati con una colonna capillare in silice fusa da 60 m e diametro interno 0.25 mm, con 1.5 µm di fase stazionaria Vocol (Supelco). Come gas di trasporto si sono impiegati 1.9 mL/min. di elio a 50 °C. il programma di temperatura impiegato è stato il seguente: 6 min. a 50 °C; 8 °C/min. fino a 150°C; 2 min. a 150 °C. L'iniettore è stato mantenuto a 200°C con un rapporto di split di 1:10 e il rivelatore FID a 250 °C . Il benzene è stato determinato per confronto con rette di calibrazione, impiegando il metodo dello standard esterno.

L'analisi delle condense raccolte è effettuata tramite estrazione degli analiti mediante tecnica di purge-and-trap, in accordo con metodo EPA - SW 846 n° 5030 e analisi per gascromatografia ad alta risoluzione accoppiata a spettrometria di massa, in accordo con il metodo EPA-SW 846 n° 8260

7 DESCRIZIONE DELLE PROVE ESEGUITE E DEI RISULTATI OTTENUTI

In Appendice 1 sono riportati i fogli raccolta dati di campionamento. Negli Allegati 1-4 sono riportati i dati di dettaglio delle determinazioni analitiche degli composti di interesse. In Appendice 2 sono riportati i valori delle misure alle emissioni dei diversi microinquinanti ricercati espressi in mg/Nm^3 normalizzati al 6% di O_2 .

Nei punti seguenti vengono riassunti i risultati ottenuti.

7.1 Camino 1

7.1.1 Composti elencati nelle Tab. A1 e B dell'All. 1 al DM 12.7.90 (metalli, IPA e Benzene)

Per questi composti è previsto un limite sia sulla concentrazione del singolo composto, sia sulla somma delle concentrazioni per classi di composti.

I campionamenti dei metalli sono stati eseguiti in data 17.02.2005. Per gli IPA i campionamenti sono stati eseguiti in data 16 e 22.02.2005; i campionamenti per il Nichel respirabile ed insolubile sono stati effettuati in data 16 e 22.02.2005. I campionamenti del Benzene sono stati effettuati in data 15.02.2005.

CLASSE DI COMPOSTI, SECONDO ALL. 1 DM 12.7.90, COME RICHIAMATO DA ALL. 3			Concentrazioni riferite ai fumi secchi, 0 °C, 101.3 kPa, 6% O_2 ; $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$		
TAB	CLASSE	COMPOSTI	PROVA 1	PROVA 2	LIMITE
A1	I	IPA	0.003	0.002	100
A1	I	Be+IPA	0.312	0.342	100
A1	II	As+Co+Cr+Ni ^{resp. ins.}	2.4	1.0	1000
A1	I + II	Be+As+Co+Cr+ Ni ^{resp. ins.} +IPA	2.7	1.4	1000
A1	III	Benzene	93	90	5000
A1	I + II + III	Be+As+Co+Cr+ Ni ^{resp. ins.} +IPA+Benzene	95.7	91.4	5000
B	I	Cd+Hg+Tl	2.7	2.1	200
B	II	Se+Te+Ni ^{totale}	229.0	209.9	2000
B	I + II	Cd+Hg+Tl+Se+Te+ Ni ^{totale}	231.8	211.9	2000
B	III	Cr+Cu+Mn+Pb+Pd+Pt+Rh+Sb+Sn+V	114.9	126.1	10000
B	I + II + III	Cr+Cu+Mn+Pb+Pd+Pt+Rh+Sb+Sn+V+ Cd+Hg+Tl+Se+Te+ Ni ^{totale}	346.7	338.0	10000

NOTE ALLA TABELLA

NB: L'incertezza composta massima (attività di campionamento e attività di laboratorio chimico) è $\pm 15\%$ dei valori dichiarati.

I limiti relativi al Cromo si riferiscono alla forma esavalente (tab. A1) o trivalente (Tab. B). La determinazione è stata eseguita per il Cromo totale, cioè come somma di tutte le speciazioni e rappresenta pertanto una stima per eccesso delle due speciazioni previste dal limite.

Dettaglio delle determinazioni di Benzene

Camino	n.	1	1
prova	n.	1	2
Benzene	mg/Nm ³	<0.093	<0.090

Dettaglio delle determinazioni dei singoli metalli

Camino	n.	1	1
Prova	n.	1	2
As	mg/Nm ³	0.000053	0.000041
Be	mg/Nm ³	0.000309	0.000340
Cd	mg/Nm ³	0.000117	0.000071
Co	mg/Nm ³	0.000984	0.000063
Cr	mg/Nm ³	0.001298	0.000933
Cu	mg/Nm ³	0.001908	0.003898
Hg	mg/Nm ³	0.002584	0.001964
Mn	mg/Nm ³	0.030140	0.014353
Ni tot.	mg/Nm ³	0.002303	0.001062
Pb	mg/Nm ³	0.002245	0.001001
Pd	mg/Nm ³	0.000216	0.000041
Pt	mg/Nm ³	0.000040	0.000035
Rh	mg/Nm ³	0.000083	0.000068
Sb	mg/Nm ³	0.001998	0.000102
Se	mg/Nm ³	0.226697	0.208704
Sn	mg/Nm ³	0.013027	0.000538
Te	mg/Nm ³	0.000043	0.000089
Tl	mg/Nm ³	0.000040	0.000035
V	mg/Nm ³	0.063950	0.105129
Ni solo part.	mg/Nm ³	0.000497	0.000046
Ni resp.insol.	mg/Nm ³	0.000017	0.000001

Dettaglio delle determinazioni dei singoli IPA

Camino	n.	1	1
Prova	n.	1	2
Benzo(a)pirene	mg/Nm ³	<0.0000002	<0.0000002
Dibenzo(a,h)antracene	mg/Nm ³	<0.0000002	<0.0000002
Benzo(a)antracene	mg/Nm ³	0.0000003	<0.0000002
Benzo(b)fluorantene	mg/Nm ³	<0.0000002	<0.0000002
Benzo(j+k)fluorantene	mg/Nm ³	<0.0000002	<0.0000002
Dibenzo(a,h)acridina	mg/Nm ³	<0.0000002	<0.0000002
Dibenzo(a,j)acridina	mg/Nm ³	<0.0000002	<0.0000002
Dibenzo(a,e,a,h:a,i:l)pirene	mg/Nm ³	0.0000010	0.0000002
5-Nitroacenafte	mg/Nm ³	<0.0000002	<0.0000002
2-Nitronaftalene	mg/Nm ³	<0.0000002	<0.0000002
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	mg/Nm ³	<0.0000002	<0.0000002
Σ IPA (DM 12/7/90)	mg/Nm ³	<0.0000030	<0.0000017

7.1.2 Composti elencati nelle Tab. A2 dell'All. 1 al DM 12.7.90 (classe I: PCDD/PCDF)

Sono stati effettuati due campionamenti di PCDD/PCDF in 16 e 22.02.2005. Nel seguente prospetto si riportano i risultati dei rilievi effettuati.

CLASSE DI COMPOSTI, SECONDO ALL. 1 DM 12.7.90, COME RICHIAMATO DA ALL. 3			Concentrazioni riferite ai fumi secchi, 0 °C, 101.3 kPa, 6% O ₂ in picogr/Nm ³		
TAB	CLASSE	COMPOSTI	PROVA 1	PROVA 2	LIMITE
A2	I	Policlorodibenzodiossine e Policlorodibenzofurani	3.376	0.180	10.000.000

Dettaglio delle misure di PCDD/PCDF

Composto	Concentrazioni di PCDD/PCDF 1-TEQ in picogr/Nm ³ riferite ai fumi secchi, 0 °C, 101.3 kPa, 6% O ₂ ³	
2378 TCDD	< 0.0372	< 0.0301
12378 PCDD	0.1210	< 0.0151
123478 HxCDD	0.0595	0.0075
123678 HxCDD	0.1135	0.0256
123789 HxCDD	0.0595	0.0105
1234678 HpCDD	0.0681	0.0044
OCDD	0.0121	0.0004
2378 TCDF	0.0205	< 0.0030
12378 PCDF	0.0121	0.0015
23478 PCDF	0.3629	0.0000
123478 HxCDF	0.7648	0.0060
123678 HxCDF	0.4113	0.0105
234678 HxCDF	0.7797	0.0181
123789 HxCDF	0.0335	0.0105
1234678 HpCDF	0.3605	0.0346
1234789 HpCDF	0.0242	0.0017
OCDF	0.1359	0.0007
Σ PCDD/PCDF pg TEQ/Nm³ norm.O₂ rif.	3.376	0.180

7.1.3 Composti elencati nel § 8 dell'All. 3, parte A, del DM 12.7.90 (Sostanze Organiche Volatili)

E' stato effettuato un campionamento in data 22.02.2005 per una durata di 6 ore circa con una misura ogni 3 minuti. Nel seguente prospetto si riporta il valore medio delle misure effettuate direttamente in campo.

Concentrazioni riferite ai fumi secchi, 0 °C, 101.3 kPa, rif. 6% O₂ mg C/Nm³

COMPOSTI	VALORI RISCONTRATI	LIMITE
SOV	1.75	300

NOTE ALLA TABELLA

NB: L'incertezza composta massima (attività di misura diretta) è ± 30% dei valori dichiarati

7.1.4 Composti elencati nel § 7 dell'All. 3, parte A, del DM 12.7.90 (Fluoruri, cloruri e bromuri)

Sono stati effettuati due campionamenti in data 15.02.2005. Nel seguente prospetto si riportano i risultati dei rilievi effettuati.

Concentrazioni riferite ai fumi secchi, 0 °C, 101.3 kPa, rif. 6% O₂ mg/Nm³

COMPOSTI	PROVA 1	PROVA 2	LIMITE
HCl	13.76	18.72	100
HF	2.34	2.39	5
HBr	0.01	0.01	5

NOTE ALLA TABELLA

NB: *L'incertezza composta massima (attività di campionamento e attività di laboratorio chimico) è ± 15% dei valori dichiarati*

7.2 Camino 2

7.2.1 Composti elencati nelle Tab. A1 e B dell'All. 1 al DM 12.7.90 (metalli, IPA e Benzene)

Per questi composti è previsto un limite sia sulla concentrazione del singolo composto, sia sulla somma delle concentrazioni per classi di composti.

I campionamenti dei metalli sono stati eseguiti in data 23.02.2005. Per gli IPA i campionamenti sono stati eseguiti in data 01 e 02.03.2005; i campionamenti per il Nichel respirabile ed insolubile sono stati effettuati in data 25 e 28.02.2005. I campionamenti del Benzene sono stati effettuati in data 23.02.2005.

CLASSE DI COMPOSTI, SECONDO ALL. 1 DM 12.7.90, COME RICHIAMATO DA ALL. 3			Concentrazioni riferite ai fumi secchi, 0 °C, 101.3 kPa, 6% O ₂ µg/Nm ³		
TAB	CLASSE	COMPOSTI	PROVA 1	PROVA 2	LIMITE
A1	I	IPA	0.003	0.004	100
A1	I	Be+IPA	0.444	0.578	100
A1	II	As+Co+Cr+Ni ^{resp. ins.}	1.2	1.0	1000
A1	I + II	Be+As+Co+Cr+ Ni ^{resp. ins.} +IPA	1.7	1.6	1000
A1	III	Benzene	91	92	5000
A1	I + II + III	Be+As+Co+Cr+ Ni ^{resp. ins.} +IPA+Benzene	92.7	93.6	5000
B	I	Cd+Hg+Tl	3.9	4.4	200
B	II	Se+Te+Ni ^{totale}	104.4	105.4	2000
B	I + II	Cd+Hg+Tl+Se+Te+ Ni ^{totale}	108.4	109.8	2000
B	III	Cr+Cu+Mn+Pb+Pd+Pt+Rh+Sb+Sn+V	8.4	17.8	10000
B	I + II + III	Cr+Cu+Mn+Pb+Pd+Pt+Rh+Sb+Sn+V+ Cd+Hg+Tl+Se+Te+ Ni ^{totale}	116.7	127.6	10000

NOTE ALLA TABELLA

NB: L'incertezza composta massima (attività di campionamento e attività di laboratorio chimico) è ± 15% dei valori dichiarati.

I limiti relativi al Cromo si riferiscono alla forma esavalente (tab. A1) o trivalente (Tab. B). La determinazione è stata eseguita per il Cromo totale, cioè come somma di tutte le speciazioni e rappresenta pertanto una stima per eccesso delle due speciazioni previste dal limite.

Dettaglio delle determinazioni di Benzene

Camino	n.	2	2
prova	n.	1	2
Benzene	mg/Nm ³	<0.091	<0.092

Dettaglio delle determinazioni dei singoli metalli

Camino	n.	2	2
Prova	n.	1	2
As	mg/Nm ³	0.000216	0.000054
Be	mg/Nm ³	0.000441	0.000575
Cd	mg/Nm ³	0.000046	0.000114
Co	mg/Nm ³	0.000105	0.000257
Cr	mg/Nm ³	0.000870	0.000713
Cu	mg/Nm ³	0.001276	0.000889
Hg	mg/Nm ³	0.003855	0.004206
Mn	mg/Nm ³	0.001280	0.011664
Ni tot.	mg/Nm ³	0.001098	0.001142
Pb	mg/Nm ³	0.000317	0.000365
Pd	mg/Nm ³	0.000046	0.000075
Pt	mg/Nm ³	0.000034	0.000049
Rh	mg/Nm ³	0.000061	0.000049
Sb	mg/Nm ³	0.000104	0.000139
Se	mg/Nm ³	0.103296	0.104192
Sn	mg/Nm ³	0.001300	0.001221
Te	mg/Nm ³	0.000033	0.000059
Tl	mg/Nm ³	0.000034	0.000049
V	mg/Nm ³	0.003097	0.002671
Ni solo part.	mg/Nm ³	0.000002	0.000002
Ni resp.insol.	mg/Nm ³	0.000035	0.000006

Dettaglio delle determinazioni dei singoli IPA

Camino	n.	2	2
Prova	n.	1	2
Benzo(a)pirene	mg/Nm ³	<0.0000002	<0.0000002
Dibenzo(a,h)antracene	mg/Nm ³	<0.0000002	<0.0000002
Benzo(a)antracene	mg/Nm ³	0.0000003	0.0000005
Benzo(b)fluorantene	mg/Nm ³	<0.0000002	0.0000002
Benzo(j+k)fluorantene	mg/Nm ³	<0.0000002	<0.0000002
Dibenzo(a,h)acridina	mg/Nm ³	<0.0000002	<0.0000002
Dibenzo(a,j)acridina	mg/Nm ³	<0.0000002	<0.0000002
Dibenzo(a,e;a,h;a,i;a,l)pirene	mg/Nm ³	0.0000009	0.0000013
5-Nitroacenaftene	mg/Nm ³	<0.0000002	<0.0000002
2-Nitronaftalene	mg/Nm ³	<0.0000002	<0.0000002
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	mg/Nm ³	<0.0000002	<0.0000002
Σ IPA (DM 12/7/90)	mg/Nm ³	<0.0000028	<0.0000035

7.2.2 Composti elencati nelle Tab. A2 dell'All. 1 al DM 12.7.90 (classe I: PCDD/PCDF)

Sono stati effettuati due campionamenti di PCDD/PCDF in data in data 01 e 02.03.2005. Nel seguente prospetto si riportano i risultati dei rilievi effettuati.

CLASSE DI COMPOSTI, SECONDO ALL. 1 DM 12.7.90, COME RICHIAMATO DA ALL. 3			Concentrazioni riferite ai fumi secchi, 0 °C, 101.3 kPa, 6% O ₂ in picogr/Nm ³		
TAB	CLASSE	COMPOSTI	PROVA 1	PROVA 2	LIMITE
A2	I	Policlorodibenzodiossine e Policlorodibenzofurani	0.209	0.216	10.000.000

Dettaglio delle misure di PCDD/PCDF

Composto	Concentrazioni di PCDD/PCDF I-TEQ in picogr/Nm ³ riferite ai fumi secchi, 0 °C, 101.3 kPa, 6% O ₂ ³	
2378 TCDD	< 0.0367	0.0424
12378 PCDD	< 0.0183	0.0277
123478 HxCDD	0.0128	0.0074
123678 HxCDD	0.0147	0.0055
123789 HxCDD	0.0092	0.0148
1234678 HpCDD	0.0092	0.0142
OCDD	0.0016	0.0023
2378 TCDF	0.0092	< 0.0037
12378 PCDF	0.0018	< 0.0028
23478 PCDF	< 0.0000	< 0.0277
123478 HxCDF	0.0073	0.0092
123678 HxCDF	0.0092	0.0092
234678 HxCDF	0.0293	0.0240
123789 HxCDF	< 0.0092	< 0.0092
1234678 HpCDF	0.0304	0.0138
1234789 HpCDF	0.0020	0.0009
OCDF	0.0077	0.0012
Σ PCDD/PCDF pg TEQ/Nm³ norm.O₂ rif.	0.209	0.216

7.2.3 Composti elencati nel § 8 dell'All. 3, parte A, del DM 12.7.90 (Sostanze Organiche Volatili)

E' stato effettuato un campionamento in data 01.03.2005 per una durata di 6 ore circa con una misura ogni 3 minuti. Nel seguente prospetto si riporta il valore medio delle misure effettuate direttamente in campo.

Concentrazioni riferite ai fumi secchi, 0 °C, 101.3 kPa, rif. 6% O₂ mg C/Nm³

COMPOSTI	VALORI RISCONTRATI	LIMITE
SOV	1.58	300

NOTE ALLA TABELLA

NB: L'incertezza composita massima (attività di misura diretta) è ± 30% dei valori dichiarati

7.2.4 *Composti elencati nel § 7 dell'All. 3, parte A, del DM 12.7.90 (Fluoruri, cloruri e bromuri)*

Sono stati effettuati due campionamenti, in data 23.02.2005. Nel seguente prospetto si riportano i risultati dei rilievi effettuati.

Concentrazioni riferite ai fumi secchi, 0 °C, 101.3 kPa, rif. 6% O₂ mg/Nm³

COMPOSTI	PROVA 1	PROVA 2	LIMITE
HCl	9.22	9.04	100
HF	4.28	4.27	5
HBr	0.01	0.01	5

NOTE ALLA TABELLA

NB: *L'incertezza composita massima (attività di campionamento e attività di laboratorio chimico) è ± 15% dei valori dichiarati*

8 CONCLUSIONI

I risultati della campagna di misura delle emissioni di microinquinanti condotta dal 15.02.2005 allo 03.03.2005 sui camini n.1 e 2 della Centrale di Genova funzionanti a carbone mostrano un completo **rispetto dei limiti** previsti dalla vigente normativa (DM 12.07.90, DM 25.09.92) per tutti i composti considerati.

Fine del rapporto

