

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 2004/SARTI/68)

Campioni/Oggetti in prova Centrale di Genova - Unità Termoelettrica n.6 - Utilizzo di biomasse.

Prove eseguite Misure di microinquinanti organici ed inorganici – DICEMBRE 2004
SINTESI DEI RISULTATI

Documenti normativi DPR 203/88, DM 12.07.90, DM 25.09.92

Data prove dal 13.12.2004 al 22.12.2004

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.

Elaborato Rusconi Marcello Ettore (DAM)

Verificato Cipriano Domenico (DAM)

Approvato Cipriano Domenico (DAM)

Indice

1	INFORMAZIONI SPECIFICHE	3
2	PREMESSA E SCOPI	3
3	QUADRO NORMATIVO DI RIFERIMENTO – LIMITI	3
3.1	OSSIGENO DI RIFERIMENTO	4
3.2	MISURE DI MACROINQUINANTI RILEVATI DALLO SME (SISTEMA DI MONITORAGGIO EMISSIONI).....	4
3.2.1	Sostanze gassose	5
3.2.2	Particolato	6
3.3	MICROINQUINANTI ORGANICI ED INORGANICI.....	6
4	PIANO SPERIMENTALE	9
5	DESCRIZIONE DELLE MODALITÀ DI CAMPIONAMENTO ED ANALISI	10
5.1	DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DEI METALLI IN TRACCE.....	10
5.2	CAMPIONAMENTO ED ANALISI DI IPA E PCDD/PCDF.....	10
5.2.1	Analisi di IPA e Nitro-IPA.....	10
5.2.2	Analisi di PCDD/PCDF	10
5.3	DETERMINAZIONE DEL NICHEL RESPIRABILE ED INSOLUBILE	11
5.4	DETERMINAZIONE DI AMMONIACA E ALOGENURI.....	11
5.5	DETERMINAZIONE DI SOV	11
5.6	DETERMINAZIONE DEL BENZENE	11
6	DESCRIZIONE DELLE PROVE ESEGUITE E DEI RISULTATI OTTENUTI	12
6.1	UNITÀ TERMOMETRICA 6 (CAMINO 3).....	12
6.1.1	Composti elencati nelle Tab. A1 e B dell'All. 1 al DM 12.7.90 (metalli, IPA e Benzene)	12
6.1.2	Composti elencati nelle Tab. A2 dell'All. 1 al DM 12.7.90 (classe I: PCDD/PCDF).....	14
6.1.3	Composti elencati nel § 8 dell'All. 3, parte A, del DM 12.7.90 (Sostanze Organiche Volatili).....	14
6.1.4	Composti elencati nel § 7 dell'All. 3, parte A, del DM 12.7.90 (Fluoruri, cloruri, bromuri ed ammoniaca).....	15
7	CONCLUSIONI	16

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, S.Evelli
Presenti alle prove	
Documenti di riferimento	DPR 203/88, DM 12.07.90, DM 25.09.92
Informazioni sul campionamento	n.a.
Data di campionamento	Dal 13.12.2004 al 22.12.2004
Eseguito da	C.Gatti, S.Evelli
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 "Emissioni.cesi": \\backup\lavori\2004\L27600D-EOQ-MICRO-G6 e nel Lab.Emissioni in raccogliatore EMISSIONI 2004 – 2°

2 PREMESSA E SCOPI

In data 13.12.2004 è iniziato un ciclo di misure di microinquinanti organici ed inorganici alle emissioni aerodisperse del Gruppo 6 della Centrale Enel Produzione di Genova con alimentazione a carbone/biomasse. 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 espresse come Carbonio totale)
- IPA (idrocarburi policiclici aromatici) e PCDD/F (policlorodibenzodiossine e policlorodibenzofurani)
- Benzene
- Acidi alogenici e ammoniaci

3 QUADRO NORMATIVO DI RIFERIMENTO – LIMITI

I riferimenti normativi che permettono di definire per le emissioni in esame i valori limite applicabili, i metodi di misura e di verifica del rispetto degli stessi limiti, 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";
- D.P.C.M. 08.03.2002 "Disciplina delle caratteristiche merceologiche dei combustibili aventi rilevanza ai fini dell'inquinamento atmosferico, nonché delle caratteristiche tecnologiche degli impianti di combustione".

3.1 Ossigeno di riferimento

Nel caso di combustione mista l'ossigeno di riferimento, sulla base di precedenti attività condotte da CESI per conto di ENEL in accordo a ISTISAN, CNR, Province e ARPA varie, è stato calcolato come media ponderata, sulla base delle potenze termiche di ogni singolo combustibile (portata combustibile moltiplicato per potere calorifico), dei valori di ossigeno che valgono per ciascun combustibile, secondo la seguente formula:

$$O_{2,rf} = \frac{O_{2,rf,o} \cdot Q_o \cdot P_o + O_{2,rf,c} \cdot Q_c \cdot P_c}{Q_o \cdot P_o + Q_c \cdot P_c}$$

dove:

$O_{2,rf}$	=	concentrazione O ₂ di riferimento finale	(%)
$O_{2,rf,o}$	=	concentrazione O ₂ di riferimento per biomassa (11%)	(%)
Q_o	=	portata biomassa media mensile	(t/h)
P_o	=	potere calorifico biomassa media mensile	(kj/t)
$O_{2,rf,c}$	=	concentrazione O ₂ di riferimento per carbone (6%)	(%)
Q_c	=	portata carbone media mensile	(t/h)
P_c	=	potere calorifico carbone media mensile	(kj/t)

Nel presente caso essendo:

Periodo	Dicembre 2004
$O_{2,rf,o}$	11
Q_o	1.80
P_o	8581464
$O_{2,rf,c}$	6
Q_c	52.09
P_c	26246232

Risulta un ossigeno di riferimento ($O_{2,rf}$) di:

Periodo	Dicembre 2004
$O_{2,rf}$	6.06

Durante il periodo di sperimentazione l'unità termoelettrica è stata condotta secondo il normale programma di esercizio che è stato definito in accordo a quanto richiesto dal GRTN.

3.2 Misure di macroinquinanti rilevati dallo SME (Sistema di monitoraggio Emissioni)

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), TOC (Carbonio organico totale) 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, dell'Unità presa in considerazione. I valori ottenuti dallo SME sono peraltro a disposizione della locale Autorità di controllo.

Il Decreto Ministero dell'Ambiente 12.07.90 allegato 3 lettera A punto B "Valori di emissione" alla voce 3 b (Impianti di potenza termica nominale inferiore a 500 MW), fissa i seguenti limiti alle emissioni per la centrale in oggetto a partire dallo 01/01/2003 con alimentazione a combustibile tradizionale (carbone) e con un tenore di ossigeno di riferimento (nel presente caso) del 6%:

NO_x e paramagnetico per O₂. Per quanto riguarda il TOC il sistema prevede una filtrazione della fase particolato e l'invio diretto tramite linea calda (senza condensazione) allo strumento di misura basato su principio gascromatografico con detector FID.

3.2.2 Particolato

La misura delle polveri è effettuata con un opacimetro "SICK RM 41" in dotazione all'Unità in esame che si trova nella medesima sezione del condotto ove è situato il prelievo dei gas. Tale strumento, come è noto, esegue una determinazione di tipo indiretto (attraverso la misura dell'estinzione di un fascio luminoso) ed è periodicamente tarato a fronte del metodo di riferimento (gravimetrico). Esso fornisce una misura di estinzione del raggio luminoso che attraversa la sezione del camino, che viene trasformata in misura di concentrazione di polvere attraverso l'apposita curva di taratura.

3.3 Microinquinanti organici ed inorganici

Per le altre sostanze non monitorate in continuo, 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 4, 5, 6, 7, 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	Acrilonitrile
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'-Metilene 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	Policlorotrifeni
	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

4 PIANO SPERIMENTALE

La data di inizio dell'intervento è stata preventivamente comunicata alle locali Autorità di controllo.

A partire quindi dal 13.12.2004 si è quindi proceduto 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.

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).

5 DESCRIZIONE DELLE MODALITÀ DI CAMPIONAMENTO ED ANALISI

5.1 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).

5.2 Campionamento ed analisi di IPA e PCDD/PCDF

Il campionamento per la determinazione di IPA e PCDD/PCDF è stato effettuato in accordo al metodo UNI EN 1948 parte I. Tale riferimento, specifico per campionamenti di PCDD/PCDF, rispetta anche quanto richiesto dall'Allegato 3 del DM 25 agosto 2000 "Determinazione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA). Metodo gascromatografico".

Il treno di campionamento, in accordo a quanto indicato dalla norma per la variante filtro/condensatore, è costituito da un ugello di prelievo disposto parallelamente alla direzione del flusso e, in serie ad esso, da un filtro in fibra di vetro premarcato con lo spike di riferimento per PCDD/PCDF montato su una sonda riscaldata e termostata in titanio di lunghezza adeguata. La sonda è collegata ad un condensatore ed al pallone di raccolta della condensa. A valle si trova una fiala di resina adsorbente XAD-2. Alla fine si trovano la pompa ed i dispositivi di regolazione e di misurazione del volume campionato.

5.2.1 Analisi di IPA e Nitro-IPA

IPA e Nitro IPA nelle emissioni sono stati prelevati come precedentemente descritto. Per IPA e Nitro IPA non sono stati eseguiti campionamenti con tracciatura dei supporti. I campioni sono stati trattati in accordo a quanto previsto dall'Allegato 3 del DM del 25/08/2000.

5.2.2 Analisi di PCDD/PCDF

PCDD e PCDF nelle emissioni sono stati prelevati come precedentemente descritto. Per PCDD/ sono stati eseguiti campionamenti con tracciatura dei supporti. I campioni sono stati trattati in accordo a quanto previsto dalle Parti II e III della Norma UNI EN 1948.

5.3 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).

5.4 Determinazione di ammoniaca e alogenuri

La determinazione di ammoniaca e alogenuri è stata effettuata in accordo rispettivamente alla norma UNICHIM: M.U.632 alla norma UNICHIM: M.U.632 e all'Allegato 2 del DM del 25/08/2000.

5.5 Determinazione di SOV

La determinazione delle SOV è stata effettuata in accordo all' Allegato 5 del DM del 25/08/2000.

5.6 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 CS_2 . 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 $1.5 \mu\text{m}$ 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 ; $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 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

6 DESCRIZIONE DELLE PROVE ESEGUITE E DEI RISULTATI OTTENUTI

Nei punti seguenti vengono riassunti i risultati ottenuti.

6.1 Unità Termoelettrica 6 (Camino 3)

6.1.1 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 15.12.2004. I campionamenti di IPA (insieme ai campionamenti di PCDD/F) sono stati eseguiti in data 14 e 16.12.2004. I campionamenti del Benzene sono stati effettuati in data 20.12.2004.

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, al 6.06% O ₂ rif. µg/Nm ³		LIMITE
TAB	CLASSE	COMPOSTI	PROVA 1	PROVA 2	
A1	I	IPA	0.002	0.003	100
A1	I	Be+IPA	0.285	0.366	100
A1	II	As+Co+Cr+Ni ^{resp.insol.}	5.1	5.0	1000
A1	I + II	Be+As+Co+Cr+ Ni ^{resp.insol.} +IPA	5.4	5.3	1000
A1	III	Benzene	93	90	5000
A1	I+II+III	Be+As+Co+Cr+ Ni ^{resp.insol.} +IPA+Benzene	98	95	5000
B	I	Cd+Hg+Tl	1.8	1.1	200
B	II	Se+Te+Ni ^{totale}	62.9	72.2	2000
B	I + II	Cd+Hg+Tl+Se+Te+ Ni ^{totale}	64.7	73.2	2000
B	III	Cr+Cu+Mn+Pb+Pd+Pt+Rh+Sb+Sn+V	21.7	29.6	10000
B	I + II + III	Cr+Cu+Mn+Pb+Pd+Pt+Rh+Sb+Sn+V+ Cd+Hg+Tl+Se+Te+ Ni ^{totale}	86.4	102.9	10000

NOTE ALLA TABELLA:

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

Nelle sommatorie i valori dei composti inferiori al detenction limit (D.L.) sono dichiarati uguali a tale limite.

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.

Anziché il Ni^{resp.insol.} ove richiesto è stato sommato cautelativamente il Ni^{nel particolato}

Dettaglio delle determinazioni dei singoli metalli

gruppo	n.	6	6
prova	n.	1	2
As	mg/Nm ³	0.002424	0.002362
Be	mg/Nm ³	0.000284	0.000364
Cd	mg/Nm ³	0.000420	0.000389
Co	mg/Nm ³	0.000306	0.000430
Cr	mg/Nm ³	0.002384	0.002164
Cu	mg/Nm ³	0.002125	0.006912
Hg	mg/Nm ³	0.000815	0.000108
Mn	mg/Nm ³	0.006090	0.007510
Ni tot.	mg/Nm ³	0.002296	0.003657
Pb	mg/Nm ³	0.001896	0.002235
Pd	mg/Nm ³	0.000499	0.000703
Pt	mg/Nm ³	0.000420	0.000376
Rh	mg/Nm ³	0.001187	0.001046
Sb	mg/Nm ³	0.000893	0.001462
Se	mg/Nm ³	0.060146	0.067951
Sn	mg/Nm ³	0.003095	0.004087
Te	mg/Nm ³	0.000499	0.000562
Tl	mg/Nm ³	0.000538	0.000562
V	mg/Nm ³	0.003066	0.003138
Ni solo part.	mg/Nm ³	0.000002	0.000002

Dettaglio delle determinazioni dei singoli IPA

gruppo	n.	6	6
prova	n.	1	2
Benzo(a)pirene	mg/Nm ³	< 0.00000013	< 0.00000012
Dibenzo(a,h)antracene	mg/Nm ³	< 0.00000013	< 0.00000012
Benzo(a)antracene	mg/Nm ³	0.00000016	0.00000022
Benzo(b)fluorantene	mg/Nm ³	< 0.00000013	0.00000031
Benzo(j+k)fluorantene	mg/Nm ³	< 0.00000013	< 0.00000012
Dibenzo(a,h)acridina	mg/Nm ³	< 0.00000013	< 0.00000012
Dibenzo(a,j)acridina	mg/Nm ³	< 0.00000013	0.00000013
Dibenzo(a,e;g,h;a,i;a,l)pirene	mg/Nm ³	0.00000030	0.00000032
5-Nitroacenafte	mg/Nm ³	< 0.00000013	0.00000087
2-Nitronaftalene	mg/Nm ³	< 0.00000013	< 0.00000012
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	mg/Nm ³	< 0.00000013	0.00000013
Σ IPA (DM 12/7/90)	mg/Nm ³	< 0.00000159	< 0.00000259

Dettaglio delle determinazioni di Benzene

gruppo	n.	6	6
prova	n.	1	2
Benzene	mg/Nm³	< 0.093	< 0.090

6.1.2 *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 (insieme ai campionamenti di IPA) in data 14 e 16.12.2004. 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, 6.06% O ₂ in picogr/Nm ³		
TAB	CLASSE	COMPOSTI	PROVA 1	PROVA 2	LIMITE
A2	I	Policlorodibenzodiossine e Policlorodibenzofurani	0.265	0.404	10.000.000

NOTE ALLA TABELLA:

Nelle sommatorie i valori dei composti inferiori al detencion limit (D.L.) sono dichiarati uguali a tale limite.

Dettaglio delle determinazioni dei singoli PCDD/PCDF

gruppo	n.	6	6
prova	n.	1	2
2,3,7,8-TCDD	pg TEQ/Nm ³	< 0.0250	0.0293
1,2,3,7,8-PCDD	pg TEQ/Nm ³	0.0144	0.0428
1,2,3,4,7,8-HxCDD	pg TEQ/Nm ³	0.0038	0.0134
1,2,3,6,7,8-HxCDD	pg TEQ/Nm ³	0.0150	0.0281
1,2,3,7,8,9-HxCDD	pg TEQ/Nm ³	0.0063	0.0183
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	pg TEQ/Nm ³	0.0103	0.0224
OCDD	pg TEQ/Nm ³	0.0075	0.0080
2,3,7,8-TCDF	pg TEQ/Nm ³	0.0138	0.0171
1,2,3,7,8-PCDF	pg TEQ/Nm ³	0.0056	0.0031
2,3,4,7,8-PCDF	pg TEQ/Nm ³	0.0750	0.1039
1,2,3,4,7,8-HxCDF	pg TEQ/Nm ³	0.0338	0.0330
1,2,3,6,7,8-HxCDF	pg TEQ/Nm ³	0.0138	0.0171
2,3,4,6,7,8-HxCDF	pg TEQ/Nm ³	0.0150	0.0318
1,2,3,7,8,9-HxCDF	pg TEQ/Nm ³	< 0.0063	< 0.0061
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	pg TEQ/Nm ³	0.0138	0.0220
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	pg TEQ/Nm ³	0.0015	0.0034
OCDF	pg TEQ/Nm ³	0.0046	0.0035
Σ PCDD/PCDF	pg TEQ/Nm³	0.265	0.404

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

E' stato effettuato un campionamento in data 21 e 22.12.2004 per una durata continua di 18 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. 6.06% O₂
mg C/Nm³

COMPOSTI	VALORI RISCONTRATI	LIMITE
SOV	1.88	297

NOTE ALLA TABELLA

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

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

Sono stati effettuati campionamenti in data 15.12.2004. Nel seguente prospetto si riportano i risultati dei rilievi effettuati.

Concentrazioni riferite ai fumi secchi, 0 °C, 101.3 kPa, rif. 6.06% O₂
mg/Nm³

COMPOSTI	PROVA 1	PROVA 2	LIMITE
HCl	13.71	10.19	100
HF	3.60	3.64	5
HBr	0.11	0.05	5
NH ₃ (espr. come HCl)	0.06	0.05	100

NOTE ALLA TABELLA

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

7 CONCLUSIONI

I risultati della campagna di misura delle emissioni di microinquinanti condotta a partire dal 13.12.2004 alle emissioni dell'Unità Termoelettrica 6 della Centrale Enel Produzione di Genova, con alimentazione a carbone/biomasse, mostrano un completo rispetto dei limiti previsti dalla vigente normativa (DM 12.07.90, DM 25.09.92) per tutti i composti considerati.