

**RELAZIONE SUL RISPETTO DEI LIMITI DI EMISSIONE DEI
MICROINQUINANTI PER LE SEZIONI TERMOELETTRICHE
DI ENEL PRODUZIONE S.p.A.**

Relatori:

PSV / AAU

PGI / CPE

PSI / LAB - Piacenza

PSI / RIC - Pisa

L. G. Ricci

F. Apa

A. Fiore, D. Sanavio

L. Bonfanti

Roma, febbraio 2001

RELAZIONE SUL RISPETTO DEI LIMITI DI EMISSIONE DEI MICROINQUINANTI PER LE SEZIONI TERMOELETTRICHE DI ENEL PRODUZIONE S.p.A.

1. Premessa

La presente relazione attesta che le emissioni provenienti dalle ciminiere delle sezioni termoelettriche di Enel Produzione S.p.A., valutate in accordo con le prescrizioni del decreto 12 luglio 1990 e relative alle sostanze di cui all'Allegato 3, non superano i valori limite prescritti dallo stesso decreto.

Dal presente documento rimangono esclusi l'anidride solforosa (SO₂), gli ossidi di azoto (NO_x), le polveri e l'ossido di carbonio (CO) in quanto oggetto di specifiche misurazioni.

Le considerazioni riportate nel seguito fanno riferimento alle sole sostanze che possono essere generate da un processo di combustione di combustibili tradizionali (olio combustibile, orimulsion, carbone, lignite, metano e gas di cokeria).

2. Normativa vigente

2.1 Generalità

Le emissioni prodotte dai grandi impianti di combustione sono regolamentate dal decreto 12 luglio 1990 "*Linee guida per il contenimento delle emissioni inquinanti degli impianti industriali e la fissazione dei valori minimi di emissione*", meglio noto come "*Linee guida*".

Il decreto riporta l'elenco delle sostanze per le quali sono fissati limiti alle emissioni. Tali sostanze sono suddivise nelle seguenti tipologie:

- sostanze ritenute cancerogene e/o teratogene e/o mutagene;
- sostanze di tossicità e cumulabilità particolarmente elevata;
- sostanze inorganiche che si presentano prevalentemente sotto forma di polvere;
- sostanze inorganiche che si presentano prevalentemente sotto forma di gas o vapore;
- sostanze organiche che sono presenti sotto forma di gas o vapori o polveri;
- polveri totali.

Ogni tipologia è a sua volta suddivisa in classi. Per ogni classe viene definito un suo limite caratteristico; pertanto tutte le sostanze appartenenti ad una determinata tipologia devono rispettare il limite della classe a cui appartengono.

2.2 Modalità di rispetto dei limiti

I limiti di concentrazione nelle emissioni devono essere rispettati solo nel caso in cui il flusso di massa degli inquinanti risulti superiore a determinati valori, caratteristici per tipologia e classe. Tali valori sono riportati nei capitoli specifici dei singoli inquinanti.

Al fine del rispetto del limite in termini di concentrazione, nel caso in cui siano presenti più sostanze appartenenti a classi diverse, fermo restando il limite stabilito per ciascuna, alle quantità di sostanze della classe II vanno sommate le quantità di sostanze della classe I ed alle quantità di sostanze della classe III vanno sommate le quantità di sostanze delle classi I e II, e così via per tutte le classi presenti.

La concentrazione totale non deve superare il valore limite della classe più elevata.

I valori di concentrazione, relativamente agli impianti di combustione di potenza termica superiore ai 50 MW, sono riferiti alle seguenti condizioni:

- gas secchi;
- temperatura pari a 0 °C;
- pressione pari a 0,1013 Mpa;
- tenore di ossigeno pari a:
 - 3 % (combustibili liquidi e gassosi);
 - 6 % (combustibile solido);
 - 11 % (lignite).

2.3 Limiti specifici per i grandi impianti di combustione

Per i grandi impianti di combustione (impianti con potenza termica nominale pari o superiore a 50 MW), il decreto 12 luglio 1990 prevede limiti specifici che sono riportati alla lettera A dell'Allegato 3. In esso sono elencate le sostanze caratteristiche del processo di combustione per le quali deve essere assicurato il rispetto del limite.

Esse sono suddivise nelle seguenti tipologie:

- sostanze ritenute cancerogene e/o teratogene e/o mutagene;
- sostanze di tossicità e cumulabilità particolarmente elevata;
- sostanze inorganiche che si presentano prevalentemente sotto forma di polvere;
- cloro, idrogeno solforato, bromo ed i suoi composti espressi come acido bromidrico, fluoro ed i suoi composti espressi come acido fluoridrico;
- ammoniaca e composti a base di cloro espressi come acido cloridrico;
- sostanze organiche volatili, espresse come carbonio totale.

2.4 Criteri temporali per il rispetto dei limiti

I criteri temporali di adeguamento previsti sono riportati all'articolo 5 del decreto 12 luglio 1990. Il comma 1 di tale articolo prevede che i limiti debbano essere rispettati dal 31 dicembre 1991 per le sostanze riportate ai punti 1.1 e 1.2 dell'allegato 1 al decreto (definite rispettivamente come "sostanze ritenute cancerogene e/o teratogene e/o mutagene" e "sostanze di tossicità e cumulabilità particolarmente elevata").

Per tutte le altre sostanze, il comma 7 dello stesso articolo 5 rimanda agli allegati specifici; per gli impianti di combustione, l'Allegato 3 prevede tre differenti scadenze e precisamente:

- 31 dicembre 1997 per il 35 % della potenza termica totale;
- 31 dicembre 1999 per il 60 % della potenza termica totale;
- 31 dicembre 2002 per il 100 % della potenza termica totale.

Dal punto di vista della tempistica quindi si possono evidenziare due gruppi di inquinanti:

- quello il cui limite deve essere rispettato dal 31 dicembre 1991 (sostanze ricomprese nei punti 1.1 e 1.2 dell'allegato 1 al decreto e riportate nella tabella 1);
- quello il cui limite deve essere rispettato in funzione dei previsti tempi di adeguamento (sostanze diverse da quelle del precedente punto a) e riportate nella tabella 2).

TAB. 1
SOSTANZE IL CUI LIMITE DEVE ESSERE RISPETTATO DAL 31 DICEMBRE 1991
(da all. 1 § 1.1 e 1.2 – tabella A1)

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 (respirabile ed insolubile)	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)pirene	Dietilsolfato	N,N-Dimetilidrazina
Dimetilnitrosamina	3,3'-Dimetilbenzidina e sali	Idrazina
5-Nitroacenaftene	Esametilfosfotriamide	Ossido di etilene
2-Nitronaftalene	2 Metilaziridina	Etilentiourea
1-Metil-3Nitro-1-Nitrosoguanidina	Metil ONN Azossimetile Acetato	2-Nitropropano
	Sulfate	Bis-Clorometil etero
	Dimetilcarbamoicloruro	3-Propanolide
	3,3'-Dimetossibenzidina e sali	1,3 Propansultone
		Stirene Ossido
Policlorodibenzodiossine	Policlorobifenili	
Policlorodibenzofurani	Policlorotrifenili	
	Policloronaftaleni	

TAB. 2
SOSTANZE IL CUI LIMITE DEVE ESSERE RISPETTATO IN FUNZIONE DEI TEMPI DI ADEGUAMENTO
(da all. 3 parte A)

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 (totale)	Cromo (III) e suoi composti
		Manganese e suoi composti
		Palladio e suoi composti
		Piombo e suoi composti
Cloro		Platino e suoi composti
Idrogeno solforato		Quarzo in polvere, se sotto forma di Silice cristallina
		Rame e suoi composti
Bromo e suoi composti espressi come acido bromidrico		
Fluoro e suoi composti espressi come acido fluoridrico		Rodio e suoi composti
Ammoniaca e composti a base di cloro espressi come acido cloridrico		Stagno e suoi composti
Monossido di carbonio		Vanadio e suoi composti
SOV espresse come Carbonio totale		

2.5 Criteri di significatività

I composti inquinanti elencati dalla normativa applicabile sono oltre 700, ma solo una parte di essi può essere presente nelle emissioni degli impianti di combustione. Gli altri sono propri di sorgenti emissive diverse e la loro presenza nelle emissioni di impianti termoelettrici può essere pertanto esclusa a priori.

Inoltre delle sostanze che possono essere presenti nelle emissioni da impianti termoelettrici, alcune lo sono in concentrazioni tali da poter trascurarne la loro presenza.

Si è ritenuto pertanto opportuno introdurre un criterio che tenga conto della significativa presenza di un composto/elemento nelle emissioni.

Per la definizione di tale criterio sono state utilizzate le seguenti statistiche:

- media con relativi intervalli di confidenza;
- mediana;
- 98° percentile.

La media rappresenta un parametro statistico utilizzato in modo diffuso dal legislatore per l'imposizione di limiti e fornisce un primo mezzo di valutazione sintetica dei dati. I relativi intervalli di confidenza, in relazione al livello di probabilità selezionato, consentono valutazioni più accurate per la verifica cautelativa del rispetto dei limiti.

La mediana, a differenza della media, non risulta influenzata dai valori estremi e potenzialmente anomali, inoltre la mediana è anche il parametro utilizzato

da US-EPA nei fattori di emissione e quindi risulta utile per eventuali confronti.

Il 98° percentile è l'indice statistico individuato dalle normative nazionali ed internazionali quale indicatore dei valori massimi di concentrazione. Tale parametro, a differenza del valore massimo assoluto, consente infatti di eliminare dati estremi e potenzialmente anomali, senza perdere l'informazione sui valori di picco.

Utilizzando le statistiche sopra descritte e tenendo conto dell'esperienza maturata nel corso delle numerose campagne di misura svolte su impianti termoelettrici, si sono stabiliti i seguenti criteri:

Sostanze con limite sul singolo composto e sulla somma di composti appartenenti ad una specifica classe

Le sostanze che appartengono a questo gruppo sono riportate nelle tabelle seguenti (tabelle 3 e 4).

In questo caso il singolo composto sarà incluso nell'elenco di quelli per cui ne può essere considerata significativa la presenza se il 98° percentile risulta superiore all'1% del limite applicabile al composto stesso.

TAB. 3

SOSTANZE CON LIMITE SUL SINGOLO COMPOSTO E SULLA SOMMA DI COMPOSTI APPARTENENTI AD UNA SPECIFICA CLASSE

(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'-Metilen bis (2 Cloroanilina) e suoi sali	Clorometil (Metil) Etere
Dibenzo(a)pirene	Dietilsolfato	N,N-Dimetildrazina
Dimetilnitrosamina	3,3'-Dimetilbenzidina e sali	Idrazina
5-Nitroacenaftene	Esametilfosfotriamide	Ossido di etilene
2-Nitronaftalene	2 Metilaziridina	Etilentiourea
1-Metil-3Nitro-1-Nitrosoguanidina	Metil ONN Azossimetile Acetato	2-Nitropropano
	Sulfallate	Bis-Clorometiletere
	Dimetilcarbamoicloruro	3-Propanolide
	3,3'-Dimetossibenzidina e sali	1,3 Propansultone
		Stirene Ossido
LIMITE CLASSE I: 0,1 mg/Nm³(*)	LIMITE CLASSE II: 1 mg/Nm³(*)	LIMITE CLASSE III: 5 mg/Nm³(*)
LIMITE CLASSI I+II: 1 mg/Nm³		
LIMITE CLASSI I+II+III: 5 mg/Nm³		

^(*) 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)

TAB. 4

SOSTANZE CON LIMITE SUL SINGOLO COMPOSTO E SULLA SOMMA DI COMPOSTI APPARTENENTI AD UNA SPECIFICA CLASSE

(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		Cromo (III) e suoi composti
	Nichel e i 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/Nm³(*)	LIMITE CLASSE II: 2 mg/Nm³(*)	LIMITE CLASSE III: 10 mg/Nm³(*)
LIMITE CLASSI I+II: 2 mg/Nm³		
LIMITE CLASSI I+II+III: 10 mg/Nm³		

^(*) 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

Sostanze con limite unicamente sul singolo composto:

Le sostanze che appartengono a questo gruppo sono riportate nella tabella seguente (tabella 5).

In questo caso il singolo composto sarà incluso nell'elenco di quelli per cui ne può essere considerata significativa la presenza se il 98° percentile risulta superiore al 10% del limite applicabile al composto stesso.

TAB. 5
SOSTANZE CON LIMITE UNICAMENTE SUL SINGOLO COMPOSTO
(da § 4, 7 e 8 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 acido cloridrico	100
Monossido di carbonio	250
SOV espresse come Carbonio totale	300

Metodiche utilizzate per la misura

In allegato sono riportate alcune brevi note che descrivono i metodi adottati per l'esecuzione delle campagne di caratterizzazione delle emissioni, i cui risultati sono riportati nel presente documento.

Fonte dei dati

I risultati contenuti nel presente documento sono stati conseguiti nel corso di campagne di misura svolte sulle centrali di: Bari, Bastardo, Brindisi Sud, Fusina, La Casella, La Spezia, Montalto di Castro, Porto Marghera, Rossano Calabro e Torvaldaliga Nord.

Sono stati inoltre considerati i dati relativi ad altre centrali termoelettriche ad oggi non più appartenenti ad Enel Produzione, per un totale di oltre 40 sezioni termoelettriche considerate.

I singoli risultati sono comunque disponibili presso ENEL PSI / LAB - Piacenza.

3. Sostanze riportate nell'Allegato 1 punti 1.1 e 1.2

Il decreto 12 luglio 1990 riporta ai punti 1.1 e 1.2 dell'Allegato 1 una serie di sostanze che sono elencate nella tabella 1 sopra riportata, per le quali il rispetto del limite decorre dal 31 dicembre 1991.

Le considerazioni che seguono sono svolte suddividendo tali sostanze in gruppi omogenei per caratteristiche e proprietà chimiche. In particolare si sono considerati i seguenti gruppi:

- metalli;
- idrocarburi policiclici aromatici (IPA);
- composti organici clorurati.

3.1 Metalli

3.1.1 Normativa

Nel seguito sono riportati i metalli e loro composti, presenti in maniera significativa nelle emissioni del processo di combustione, secondo i criteri esposti nel § 2.5, i flussi di massa al di sopra dei quali devono essere applicati i valori limite, le concentrazioni limite e le classi di appartenenza, secondo quanto previsto dal decreto 12 luglio 1990.

metallo	flusso di massa [g/h]	concentrazione limite [mg/Nm ³]	classe
Berillio	0,5	0,1	I
Arsenico	5	1	II
Cromo	5	1	II
Cobalto	5	1	II
Nichel respirabile ed insolubile	5	1	II

Si ricorda che per il rispetto del limite occorre applicare il criterio riportato al § 2.2.

3.1.2 Considerazioni relative alla formazione degli inquinanti

I metalli sono presenti nei combustibili liquidi e solidi e pertanto si ritrovano nelle emissioni delle centrali termoelettriche alimentate ad olio combustibile, orimulsion, carbone e lignite.

I composti metallici sono essenzialmente presenti nella fase solida e pertanto l'efficace azione di abbattimento delle polveri da parte dei sistemi di depolverazione (per gli impianti che ne sono dotati), fa sì che i metalli introdotti in caldaia tramite i combustibili siano

captati insieme alle ceneri leggere. Nel caso dell'utilizzo di combustibile solido, parte dei metalli si ritrovano anche nelle ceneri raccolte alla base della caldaia.

Negli impianti dotati di sistemi di desolforazione, il prelavaggio con acqua, ove presente, e la successiva reazione con la soluzione di acqua e calcare, caratteristica di tali sistemi, produce un ulteriore effetto di abbattimento.

3.1.3 Valutazioni sulle emissioni

Le tabelle da 7a a 7f riportano le concentrazioni di berillio (Be), arsenico (As), cobalto (Co), cromo (Cr) e relativi composti misurati nel corso di campagne di misura sulle emissioni, ripartite per categorie di impianti, differenziati per tipologia di combustibile utilizzato e presenza o meno di impianti di abbattimento.

Il cromo è stato considerato in via cautelativa come totale e non nella forma esavalente (Cr VI).

Per quanto riguarda il nichel (Ni) nella forma respirabile ed insolubile, i valori misurati sono sempre risultati molto bassi e l'analisi statistica è stata pertanto eseguita solo per due categorie di impianti: quelli che utilizzano combustibili liquidi (OCD o Orimulsion) o un mix di Olio e Gas Naturale, e quelli che non utilizzano combustibili liquidi (tutto carbone o tutto gas). I risultati sono riportati nella tabella 7g.

Tabella 7a

Unità termoelettriche senza sistemi di abbattimento polveri alimentate a Olio combustibile (OCD) e/o miscele di Olio combustibile e Gas Naturale (GN)

Valori in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Composto	Limite di legge	N	media	Int. Di confidenza al 95%		Mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
As	1.000	15	7,1	2,8	11,4	4,5	25,0
Be	100	15	0,5	0,2	0,8	0,4	1,8
Co	1.000	15	18,0	9,4	26,6	16,2	54,6
Cr	1.000	15	120,8	46,2	195,3	90,2	389,5

Tabella 7b

Unità termoelettriche con sistemi di abbattimento polveri alimentate a Carbone o miscele di carbone e Olio combustibile

Valori in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Composto	Limite di legge	N	media	Int. Di confidenza al 95%		Mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
As	1.000	11	15,9	8,6	23,2	15,0	32,8
Be	100	11	2,9	1,9	3,9	3,6	4,7
Co	1.000	11	6,2	4,2	8,1	6,1	10,9
Cr	1.000	11	24,3	16,6	32,0	26,3	39,4

Tabella 7c

Unità termoelettriche con sistemi di abbattimento polveri alimentate a Olio combustibile
Valori in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Composto	Limite di legge	N	media	Int. Di confidenza al 95%		Mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
As	1.000	26	2,7	0,0	5,4	0,7	23,0
Be	100	26	0,5	0,3	0,7	0,2	1,7
Co	1.000	26	4,5	2,6	6,4	2,7	16,9
Cr	1.000	26	16,6	9,0	24,2	8,6	63,6

Tabella 7d

Unità termoelettriche con sistemi di abbattimento polveri alimentate a Gas Naturale (GN)
Valori in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Composto	Limite di legge	N	media	Int. Di confidenza al 95%		Mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
As	1.000	12	6,2	0,0	12,8	0,6	27,2
Be	100	12	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2
Co	1.000	12	0,9	0,0	2,0	0,3	5,1
Cr	1.000	11	17,5	0,8	34,2	6,0	76,5

Tabella 7e

Unità termoelettriche con sistemi di abbattimento polveri e DeSOx alimentate a Carbone
Valori in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Composto	Limite di legge	N	media	Int. Di confidenza al 95%		Mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
As	1.000	13	22,6	0,0	47,7	4,2	124,3
Be	100	13	0,9	0,5	1,3	0,8	2,0
Co	1.000	13	1,4	0,9	1,9	1,1	3,2
Cr	1.000	13	28,6	13,3	43,8	21,1	72,3

Tabella 7f

Unità termoelettriche con sistemi di abbattimento polveri e DeSOx alimentate a Orimulsion o a Olio combustibile
Valori in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Composto	Limite di legge	N	media	Int. Di confidenza al 95%		Mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
As	1.000	13	1,5	1,0	1,9	1,4	2,6
Be	100	13	0,2	0,1	0,3	0,2	0,5
Co	1.000	13	0,5	0,3	0,7	0,5	1,0
Cr	1.000	13	13,4	5,1	21,7	10,4	47,4

Tabella 7g - Valori del Nichel in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Impianto	Limite di legge	N	media	Int. Di confidenza al 95%		Mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
Impianti alimentati a carbone o Gas Naturale	1.000	13	5,0	2,5	7,5	6,2	10,9
Impianti alimentati a combustibili liquidi o mix Olio+Gas	1.000	35	6,4	3,5	9,3	3,0	27,1

3.1.4 Sintesi

I valori sopra esposti mostrano che le concentrazioni massime misurate (98° percentile) risultano:

per l'arsenico	da	8	a	384	volte inferiori al limite
per il berillio	da	212	a	5.000	volte inferiori al limite
per il cobalto	da	18	a	1.000	volte inferiori al limite
per il cromo	da	2,6	a	25	volte inferiori al limite
per il nichel respirabile ed insolubile	da	37	a	92	volte inferiori al limite

3.2 Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

3.2.1 Normativa

Nel seguito sono riportati gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) regolamentati, il flusso di massa al di sopra del quale deve essere applicato il limite, la concentrazione limite e le classi di appartenenza, secondo quanto previsto dal decreto 12 luglio 1990.

IPA inclusi nella classe:

- Benzo(a)pirene
- Dibenzo(a,h)antracene
- Benzo(a)antracene
- Benzo(b)fluorantene
- Benzo(j)fluorantene
- Benzo(k)fluorantene
- Dibenzo(a,x)pirene

Il decreto prevede:

- un flusso di massa minimo pari a 0,5 g/h
- un limite di concentrazione per singolo elemento pari a 0,1 mg/Nm³ sul totale della classe a cui gli IPA appartengono

Gli IPA appartengono alla stessa classe dei metalli di cui al § 3.1 e pertanto le loro quantità vanno sommate tra loro secondo i criteri riportati al § 2.2.

3.2.2 Considerazioni relative alla formazione degli IPA

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) si possono formare per incompleta ossidazione del carbonio organico presente nel combustibile utilizzato.

In condizioni ideali (perfetto miscelamento e stechiometria in tutto il volume del combustore e condizioni stazionarie del processo), la combustione di materiali idrocarburici produce solo anidride carbonica ed acqua. Nei sistemi reali tuttavia, anche in condizioni di elevata efficienza di combustione, possono realizzarsi sia pure localmente (nelle micro-zone della fiamma) o temporaneamente (per periodi di tempo anche molto brevi) deviazioni dalle condizioni ideali che possono determinare la formazione di sottoprodotti indesiderati della combustione, tra cui gli IPA. Si possono così formare, sia pure a livelli di concentrazione estremamente bassi (tracce), specie contenenti carbonio organico solo parzialmente ossidato rispetto alla CO₂. Alcuni di essi possono generare

problemi di tipo tecnologico o pratico (soot, tar, incombusti), altri possono costituire un problema per l'ambiente e per la salute dell'uomo.

Sebbene il meccanismo di formazione di tali composti non sia ancor oggi del tutto chiarito, è noto che essi vengono prodotti in condizioni pirolitiche nelle zone riducenti della fiamma dove specie chimiche originate dal materiale di partenza, per lo più di natura radicalica, si ricombinano per dare anelli aromatici termodinamicamente favoriti.

Sulla base di tale ipotesi è ragionevole attendersi che tali sostanze vengano prodotte in fase vapore nell'impianto di combustione e che vengano progressivamente adsorbite sulle ceneri nel condotto fumi fino all'uscita del camino; la ripartizione solido-vapore varia comunque in misura fortemente dipendente dalla temperatura e dalle caratteristiche chimiche e fisiche della specie considerata.

Dalle misure finora effettuate sulle emissioni di combustione alla base del camino risulta che le miscele di IPA sono per lo più costituite da composti leggeri (2-3 anelli aromatici), considerati non cancerogeni, e che la maggior parte degli IPA, e soprattutto quelli a basso numero di anelli, sono presenti in fase vapore (90-99%).

3.2.3 Considerazioni in ordine agli impianti di abbattimento

Sono stati intrapresi in ambito Enel studi sperimentali volti a valutare l'efficacia di abbattimento di microinquinanti (organici ed inorganici) mediante tecnologie di trattamento dei fumi specificamente utilizzate per la riduzione delle emissioni di inquinanti convenzionali. E' stato analizzato in particolare il comportamento di una serie di IPA e di alcuni elementi in traccia nel passaggio attraverso i sistemi di desolforazione dei fumi.

I risultati dell'indagine mostrano una significativa riduzione dei microinquinanti sia organici che inorganici nel passaggio attraverso il sistema DeSO_x.

Sia gli IPA nel loro complesso, sia il materiale organico totale trasportato dai fumi, subiscono una riduzione rilevante nel passaggio attraverso il sistema DeSO_x.

Sebbene i sistemi di abbattimento si comportino in maniera differenziata sul materiale organico totale (EOM) e sugli IPA, i risultati complessivi indicano un effetto positivo del sistema DeSO_x sull'abbattimento dei microinquinanti organici, più significativo sui composti pesanti che sui leggeri.

Tali riduzioni risultano dell'ordine del 55 - 70 % per i composti con 4 - 7 anelli e di circa il 20 - 30 % per i composti con 2 - 3 anelli.

E' stata inoltre valutata l'efficienza di abbattimento dei precipitatori elettrostatici verso gli IPA trasportati dal particolato solido mediante indagini svolte in campo ed in laboratorio.

Nel passaggio attraverso il precipitatore è stata osservata una riduzione di circa 30 volte del quantitativo totale di IPA trasportati dal particolato per un volume unitario di gas di combustione, corrispondente ad una efficienza di abbattimento superiore al 96 % rispetto agli inquinanti in ingresso.

L'efficienza di abbattimento del precipitatore, sebbene sempre alta, mostra variazioni contenute in relazione al tipo di composto (84 - 97 %).

3.2.4 Valutazioni sulle emissioni e considerazioni sul rispetto dei limiti

E' opportuno considerare che gli IPA presenti in concentrazioni relativamente più elevate e comunque sempre molto al di sotto dei limiti normativi, sono per lo più composti con basso numero di anelli (2 – 3 anelli), ritenuti non cancerogeni.

Nella tabella 8 sono riportati i risultati di campagne di misura condotte presso centrali appartenenti a tutte le tipologie (combustibili impiegati ed assetto impiantistico). I valori misurati sono sempre estremamente bassi indipendentemente dalle caratteristiche dell'impianto e dal combustibile utilizzato. L'analisi statistica è stata pertanto eseguita su tutti i dati disponibili, senza una suddivisione per categorie di impianto.

Tabella 8
Valori in ng/Nm³

Composto	Limite di legge	N	media	Int. Di confidenza al 95%		Mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
Somma degli IPA normati	100.000	63	21	13	29	12	93

Le concentrazioni massime misurate (98° percentile) risultano essere inferiori ad un millesimo del limite applicabile (0,093%).

3.2.5 Valutazioni per classi di inquinanti (metalli + IPA)

Le valutazioni riportate nei capitoli precedenti consentono di trarre conclusioni estremamente liberatorie per quanto concerne le emissioni per classi di inquinanti; pertanto è facile verificare che anche considerando la somma delle concentrazioni delle sostanze appartenenti a classi diverse il limite di emissione risulta ampiamente rispettato.

3.3 Composti organici clorurati

3.3.1 Normativa

Nel seguito sono riportati i composti organici clorurati regolamentati, i flussi di massa al di sopra dei quali devono essere applicati i valori limite, le concentrazioni limite e le classi di appartenenza, secondo quanto previsto dal decreto 12 luglio 1990.

Tutti gli inquinanti organici clorurati con proprietà tossicologiche e chimiche simili sono inclusi nel gruppo delle sostanze di tossicità e cumulabilità particolarmente elevate (tabella A2 del decreto 12 luglio 1990).

- Classe I :
le Policlorodibenzodiossine (PCDD) ed i Policlorodibenzofurani (PCDF).
- Classe II :
i Policlorobifenili (PCB), i Policlorotrifenili (PCT) e i Policloronafteni (PCN).

Questi ultimi non sono stati considerati in quanto non presenti nel processo di combustione.

Il decreto prevede:

- un flusso di massa minimo pari a 0,02 g/h
- un limite di concentrazione per singolo elemento pari a 0,01 mg/Nm³

3.3.2 Considerazioni relative alla formazione dei composti organici clorurati

I composti organici clorurati sono stati misurati nelle emissioni da un largo numero di impianti (inceneritori di rifiuti solidi urbani, impianti di trattamento termico di materiali derivanti da rifiuti (CDR o RDF) o di altri tipi di materiali di scarto, riscaldamento domestico, etc.).

Secondo le teorie più accreditate la formazione di diossine e furani clorurati da processi termici industriali può essere attribuita a due tipi di meccanismo:

- a) formazione in fase omogenea ad alta temperatura (tramite reazioni veloci, ordine dei tempi di reazione di ms);
- b) formazione in fase eterogenea a bassa temperatura (intorno a 300°C) in presenza di catalizzatori (reazioni lente, ordine dei tempi di ore).

Il meccanismo ad alta temperatura prevede una serie complessa di reazioni radicaliche che si verificano in fase gassosa e che portano alla sintesi di diossine a partire da "precursori" quali clorofenoli o clorobenzoni che possono sia essere preesistenti, sia formarsi "in situ".

Il meccanismo a bassa temperatura, detto anche "sintesi de novo" prevede la formazione di diossine anche in assenza di precursori classici, a partire semplicemente dal carbonio incombusto presente nelle ceneri (sotto varie forme), grazie all'effetto di determinati catalizzatori metallici, in particolare il rame (II).

E' noto che l'esistenza nei combustibili solidi di un rapporto zolfo/cloro relativamente elevato può ridurre fortemente la "sintesi de novo" delle diossine.

In particolare è stato osservato che lo zolfo presente nel combustibile o anche nel sistema di combustione può interferire col meccanismo di formazione delle PCDD / F riducendone le emissioni. Lo zolfo può agire attraverso diversi meccanismi tra cui: l'avvelenamento del catalizzatore a base di rame (II), l'inibizione della formazione di cloro molecolare a partire da HCl o anche l'inibizione della formazione di strutture fenoliche che possono fare da precursori alle PCDD/PCDF.

Il cloro molecolare costituisce infatti, nella sintesi "de novo", la principale sorgente di cloro in grado di attaccare le strutture aromatiche che possono originarsi a partire dal carbonio incombusto presente nelle ceneri a bassa temperatura dando luogo alla formazione di PCDD / F e altri composti clorurati che possono esercitare un ruolo sia come precursori sia come inquinanti.

Un altro aspetto fondamentale da considerare per la valutazione delle emissioni di diossine da impianti termoelettrici è il seguente.

La formazione di PCDD / PCDF richiede in ogni caso come condizione essenziale la presenza di almeno una sorgente di cloro e pertanto la presenza di questi microinquinanti nelle emissioni si può escludere per tutti quei processi nei quali il cloro non viene introdotto in alcun modo, né attraverso il combustibile, né attraverso altri materiali che vengano utilizzati nel processo.

Nella combustione di metano e di prodotti puramente idrocarburici si può pertanto ritenere che queste specie non siano presenti nelle emissioni, mentre per quanto riguarda il carbone, l'orimulsion e gli olii combustibili densi utilizzati normalmente per la generazione termoelettrica, dove le concentrazioni di cloro presenti sono in genere molto basse, si può ragionevolmente presumere che queste sostanze non si formino in misura significativa o, se anche presenti a bassi livelli di concentrazione, vengono degradate termicamente nel sistema di combustione.

Questa considerazione è avvalorata dal fatto che i processi industriali di combustione utilizzati per la generazione termoelettrica avvengono generalmente con elevata efficienza (elevate temperature e tempi di residenza) e che gli elevati rapporti zolfo/cloro che si verificano nel sistema di combustione inibiscono la formazione di queste sostanze.

Sulla base di queste considerazioni si può ragionevolmente supporre che le PCDD / PCDF siano praticamente assenti nelle emissioni da impianti termoelettrici alimentati con combustibili fossili di tipo convenzionale.

3.3.3 Valutazioni sulle emissioni e considerazioni sul rispetto dei limiti

L'ENEL ha condotto in passato, in collaborazione con qualificati laboratori italiani (Istituto Mario Negri di Milano, Fondazione Clinica del Lavoro di Padova, Mont.Eco di Ferrara), una campagna di caratterizzazione delle emissioni di PCDD/PCDF prodotte dai generatori di vapore di alcune centrali termoelettriche.

I risultati ottenuti hanno mostrato che:

- negli effluenti gassosi delle centrali oggetto di indagine le concentrazioni di PCDD e i PCDF con differenti gradi di clorurazione, sono risultati inferiori ai rispettivi limiti di sensibilità del metodo applicato;
- le concentrazioni di PCDD e PCDF misurate sono comunque molto basse indipendentemente dal tipo di combustibile impiegato (olio, olio + gas naturale, carbone, lignite);
- le PCDD e PCDF sono praticamente assenti nelle ceneri prelevate dagli elettrofiltri, sia contemporaneamente al prelievo dei gas, sia occasionalmente a scopo di controllo;
- i limiti minimi di sensibilità del metodo di misura applicato, pur variando da laboratorio a laboratorio in relazione a piccole varianti metodologiche ed alla classe di strumentazione usata, sono compresi nell'ordine dei pg/Nm^3 di gas. Nel caso specifico della 2,3,7,8-tetraclorodiossina, considerata come il composto più tossico fra tutte le famiglie a diverso grado di clorurazione, i limiti minimi di rilevabilità raggiunti sono estremamente bassi per tutti i laboratori, variando da 3 a $10 \text{ pg}/\text{Nm}^3$ ($(3 - 10) \cdot 10^{-9} \text{ mg}/\text{Nm}^3$).

Anche le misure di PCDD/PCDF effettuate più recentemente nelle emissioni di centrali termoelettriche confermano che le concentrazioni sono sempre al di sotto del limite di rilevabilità che è compreso, in relazione al volume campionato, tra $0,5$ e $5 \text{ ng}/\text{Nm}^3$.

Da questi risultati si può concludere che i composti clorurati eventualmente presenti nei fumi hanno concentrazioni inferiori di oltre un milione di volte alla concentrazione limite.

4. Sostanze riportate nell'Allegato 3 parte A, capo B al decreto 12 luglio 1990, con esclusione di quelle ricomprese nei paragrafi 1.1 e 1.2

4.1 Normativa

Nelle sezioni 6 e 7 del capo B, della parte A dell'Allegato 3 al decreto 12 luglio 1990, sono richiamati i valori limite per le sostanze considerate caratteristiche dei processi di combustione.

Anche in questo caso, per comodità di trattazione sono state operate delle suddivisioni in classi considerando:

- metalli ed altri composti inorganici;
- ammoniaca ed alogenuri;
- sostanze organiche volatili (SOV).

4.2 Metalli ed altri composti inorganici

Elementi in traccia

Nel seguito sono riportate, per le sostanze ritenute significativamente presenti nelle emissioni delle centrali termoelettriche, i flussi di massa al di sopra dei quali devono essere applicati i valori limite, le concentrazioni limite e le classi di appartenenza, così come previsto dal decreto 12 luglio 1990.

Sostanza	Flusso di massa	Concentrazione limite	Classe
	[g/h]	[mg/Nm ³]	
cadmio	0,2	0,2	I
mercurio	0,2	0,2	I
tallio	0,2	0,2	I
selenio	1,0	2	II
tellurio	1,0	2	II
nicel (totale)	1,0	2	II
antimonio	5,0	10	III
cianuri	5,0	10	III
cromo III	5,0	10	III
manganese	5,0	10	III
palladio	5,0	10	III
piombo	5,0	10	III
platino	5,0	10	III
quarzo	5,0	10	III
rame	5,0	10	III
rodio	5,0	10	III
stagno	5,0	10	III
vanadio	5,0	10	III

In caso di presenza di più sostanze appartenenti alla stessa classe, le quantità delle stesse vanno sommate (cfr. § 2.2).

Considerazioni in ordine agli impianti di abbattimento

Gli inquinanti inorganici (metalli) si ritrovano nella gran parte dei casi in forma adsorbita sul particolato emesso nel processo di combustione; risultano pertanto efficaci ai fini del contenimento delle loro emissioni sia i filtri installati prima della ciminiera che i sistemi di abbattimento (DeSOx).

Gli impianti di abbattimento utilizzati presso le centrali dell'Enel Produzione S.p.A. presentano elevati rendimenti con conseguente forte limitazione delle emissioni di polveri e dei metalli ad esse associati.

Per quanto riguarda le emissioni sotto forma gassosa esse saranno correlate con il contenuto della sostanza nel combustibile di origine.

Valutazioni sulle emissioni

Le tabelle da 9a a 9f riportano le concentrazioni degli elementi in traccia misurati nel corso di campagne di misura sulle emissioni, ripartite per categorie di impianti, differenziati per tipologia di combustibile utilizzato e presenza o meno di impianti di abbattimento.

Tab 9a
Unità termoelettriche senza sistemi di abbattimento polveri alimentate a Olio combustibile (OCD) e/o miscele di Olio combustibile e Gas Naturale (GN)
Valori in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Composto	Limite di legge	N	media	Int. Di confidenza al 95%		Mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
Cd	200	15	0,5	0,3	0,8	0,5	1,5
Cu	10.000	15	21,5	13,2	29,8	16,6	54,5
Hg	200	15	0,6	0,2	1,0	0,5	2,5
Mn	10.000	15	44,5	6,7	82,2	20,4	220,2
Ni tot	2.000	15	626,4	374,2	878,5	387,6	1402,5
Pb	10.000	15	16,1	11,1	21,1	16,7	35,7
Pd	10.000	15	1,3	0,0	2,7	0,6	8,1
Pt	10.000	15	0,2	0,1	0,4	0,2	0,9
Rh	10.000	15	0,2	0,1	0,4	0,1	0,9
Sb	10.000	15	4,8	2,3	7,2	2,6	12,5
Se	2.000	15	2,3	1,1	3,4	1,4	5,9
Sn	10.000	15	19,8	6,6	33,0	20,9	75,1
Te	2.000	15	0,4	0,1	0,6	0,3	1,3
Tl	200	15	0,2	0,1	0,4	0,2	0,9
V	10.000	15	762,6	434,1	1091,1	683,0	1724,8

Dall'esame della tabella si può osservare quanto segue:

- **Nichel totale e Vanadio** sono presenti in concentrazioni significative sia in termini di valori medi che ovviamente di concentrazioni di picco (>10% del limite), anche se entro i rispettivi limiti. I valori di picco risultano **1,43 e 5,8 volte inferiori** ai limiti rispettivamente per nichel e vanadio.
- **Mercurio e Manganese**, considerando i valori di picco (98° percentile), sono presenti in concentrazione meno elevata dei precedenti, ma che può essere ritenuta significativa (cfr. § 2.5) tenuto conto che oltre al limite sul singolo composto è previsto anche un limite per classi di composti. I valori di picco risultano **80 e 45 volte inferiori** ai limiti rispettivamente per mercurio e manganese.
- Tutti gli altri elementi (Cd, Cu, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Te, Tl) sono presenti nelle emissioni in concentrazioni trascurabili.

Tab 9b

Unità termoelettriche con sistemi di abbattimento polveri alimentate a Carbone o miscele di carbone e Olio combustibile

Valori in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Composto	Limite di legge	N	media	Int. Di confidenza al 95%		Mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
Cd	200	11	0,3	0,2	0,4	0,2	0,6
Cu	10.000	11	34,4	24,0	44,8	33,2	65,4
Hg	200	11	6,2	0,0	12,5	1,1	24,6
Mn	10.000	11	35,6	24,8	46,5	28,8	59,1
Ni tot	2.000	11	38,3	27,7	48,8	37,5	59,4
Pb	10.000	11	19,3	14,0	24,7	20,4	31,9
Pd	10.000	11	1,5	0,6	2,3	1,0	3,7
Pt	10.000	11	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
Rh	10.000	11	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2
Sb	10.000	11	3,2	1,6	4,9	2,2	7,3
Se	2.000	11	63,2	0,0	136,4	10,5	309,8
Sn	10.000	11	2,5	1,6	3,3	2,4	4,8
Te	2.000	11	0,3	0,1	0,6	0,2	1,4
Tl	200	11	0,6	0,4	0,8	0,5	1,1
V	10.000	11	58,1	36,4	79,7	59,5	98,7

Dall'esame della tabella si può osservare quanto segue:

- **Mercurio e Selenio**, considerando i valori di picco sono presenti in concentrazioni di poco superiori al 10% del limite. I valori di picco risultano **8 e 6,5 volte inferiori** ai limiti rispettivamente per mercurio e selenio.
- **Nichel totale**, considerando i valori di picco (98° percentile), è presente in concentrazione significativa (cfr. § 2.5) tenuto conto che oltre al limite sul singolo

composto è previsto anche un limite per classi di composti. Il valore di picco risulta **oltre 33 volte inferiore** al limite.

- Tutti gli altri elementi (Cd, Cu, Mn, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Sn, Te, Tl, V) sono presenti nelle emissioni in concentrazioni trascurabili.

Tab 9c

Unità termoelettriche con sistemi di abbattimento polveri alimentate a Olio combustibile
Valori in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Composto	Limite di legge	N	media	Int. Di confidenza al 95%		Mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
Cd	200	26	0,5	0,3	0,7	0,2	1,9
Cu	10.000	26	16,7	8,6	24,7	7,1	72,2
Hg	200	26	2,7	0,2	5,2	0,6	22,7
Mn	10.000	26	177,8	0,0	458,7	7,5	1981,4
Ni tot	2.000	26	100,2	64,0	136,4	59,7	290,7
Pb	10.000	26	8,8	6,1	11,5	7,8	23,2
Pd	10.000	26	0,5	0,4	0,7	0,5	1,3
Pt	10.000	26	0,3	0,1	0,5	0,2	1,8
Rh	10.000	26	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
Sb	10.000	26	0,3	0,2	0,4	0,3	1,0
Se	2.000	26	3,6	1,8	5,4	1,9	15,3
Sn	10.000	26	5,5	1,2	9,9	0,9	37,6
Te	2.000	26	0,2	0,2	0,3	0,2	0,5
Tl	200	26	0,2	0,1	0,3	0,1	0,8
V	10.000	26	36,5	20,2	52,8	17,9	131,9

Dall'esame della tabella si può osservare quanto segue:

- **Mercurio, Manganese e Nichel totale** considerando i valori di picco sono presenti in concentrazioni superiori al 10% del limite, ma comunque entro il 20%. I valori di picco risultano **circa 9, 5 e circa 7 volte inferiori** ai limiti rispettivamente per mercurio, manganese e nichel totale.
- **Vanadio**, considerando i valori di picco (98° percentile), è presente in concentrazione significativa (> 1% del limite applicabile) tenuto conto che oltre al limite sul singolo composto è previsto anche un limite per classi di composti. Il valore di picco risulta **75 volte inferiore** al limite.
- Tutti gli altri elementi (Cd, Cu, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Te, Tl) sono presenti nelle emissioni in concentrazioni trascurabili.

Tab 9d
Unità termoelettriche con sistemi di abbattimento polveri alimentate a Gas Naturale (GN)
Valori in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Composto	Limite di legge	N	media	Int. Di confidenza al 95%		Mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
Cd	200	12	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3
Cu	10.000	12	12,6	4,0	21,2	8,8	45,0
Hg	200	12	2,6	0,0	5,1	1,2	12,6
Mn	10.000	12	99,0	0,0	212,4	22,5	490,9
Ni tot	2.000	12	13,3	6,5	20,1	10,3	35,3
Pb	10.000	12	2,9	1,0	4,8	2,3	10,2
Pd	10.000	12	0,7	0,3	1,2	0,6	2,3
Pt	10.000	12	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3
Rh	10.000	12	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2
Sb	10.000	12	0,2	0,1	0,3	0,1	0,4
Se	2.000	12	3,9	1,4	6,5	4,0	12,0
Sn	10.000	12	7,2	0,0	15,4	1,6	36,7
Te	2.000	12	0,3	0,1	0,4	0,3	0,6
Tl	200	12	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2
V	10.000	12	13,3	0,0	29,6	2,7	76,3

Dall'esame della tabella si può osservare quanto segue:

- Nessun elemento presenta concentrazioni, anche di picco, superiori al 10% del limite.
- **Mercurio, Manganese e Nichel totale**, considerando i valori di picco (98° percentile), sono presenti in concentrazione che può essere ritenuta significativa (cfr. § 2.5), ma comunque entro il 5% del limite. I valori di picco risultano **16, 20 e 56 volte inferiori** ai limiti rispettivamente per mercurio, manganese e nichel totale.
- Tutti gli altri elementi (Cd, Cu, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Te, Tl, V) sono presenti nelle emissioni in concentrazioni trascurabili.

Tab 9e
Unità termoelettriche con sistemi di abbattimento polveri e DeSOx alimentate a Carbone
Valori in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Composto	Limite di legge	N	media	Int. Di confidenza al 95%		Mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
Cd	200	13	0,4	0,2	0,6	0,2	1,0
Cu	10.000	13	7,6	5,1	10,1	8,9	14,5
Hg	200	13	2,3	1,2	3,4	2,5	5,7
Mn	10.000	13	10,6	6,7	14,4	8,4	24,4
Ni tot	2.000	13	17,9	9,9	26,0	15,8	48,5
Pb	10.000	13	12,5	4,6	20,4	6,8	45,7
Pd	10.000	13	0,8	0,3	1,4	0,5	3,2
Pt	10.000	13	0,3	0,1	0,5	0,1	1,0
Rh	10.000	13	0,3	0,0	0,6	0,1	1,7
Sb	10.000	13	0,8	0,2	1,3	0,4	3,0
Se	2.000	13	12,4	5,7	19,0	8,2	35,1
Sn	10.000	13	12,5	4,3	20,7	11,3	41,5
Te	2.000	13	1,1	0,0	2,6	0,3	7,4
Tl	200	13	0,3	0,1	0,5	0,2	0,9
V	10.000	13	94,4	9,2	179,6	37,9	430,8

Dall'esame della tabella si può osservare quanto segue:

- Nessun elemento presenta concentrazioni, anche di picco, superiori al 10% del limite.
- **Mercurio, Nichel totale, Selenio e Vanadio**, considerando i valori di picco (98° percentile), sono presenti in concentrazione che può essere ritenuta significativa (cfr. § 2.5) tenuto conto che oltre al limite sul singolo composto è previsto anche un limite per classi di composti. I valori di picco risultano **4, 41, 57 e 23 volte inferiori** ai limiti rispettivamente per mercurio, nichel totale, selenio e vanadio.
- Tutti gli altri elementi (Cd, Cu, Mn, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Sn, Te, Tl) sono presenti nelle emissioni in concentrazioni trascurabili.

Tab 9f
Unità termoelettriche con sistemi di abbattimento polveri e DeSOx alimentate a Orimulsion
o a Olio combustibile
Valori in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Composto	Limite di legge	N	media	Int. Di confidenza al 95%		Mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
Cd	200	13	0,2	0,1	0,3	0,2	0,4
Cu	10.000	13	5,1	2,3	7,8	3,0	16,5
Hg	200	13	1,2	0,6	1,8	0,9	3,2
Mn	10.000	13	16,3	6,0	26,5	12,0	54,8
Ni tot	2.000	13	61,0	19,2	102,7	29,0	205,4
Pb	10.000	13	3,9	2,3	5,6	3,4	10,1
Pd	10.000	13	1,4	0,8	1,9	1,2	2,9
Pt	10.000	13	0,3	0,0	0,5	0,1	1,1
Rh	10.000	13	0,2	0,1	0,4	0,1	0,9
Sb	10.000	13	0,3	0,2	0,4	0,3	0,5
Se	2.000	13	4,3	3,0	5,6	4,0	8,3
Sn	10.000	13	2,3	0,2	4,3	0,8	10,1
Te	2.000	13	0,4	0,1	0,6	0,2	1,1
Tl	200	13	0,6	0,2	1,0	0,3	1,8
V	10.000	13	222,6	44,4	400,8	61,4	812,4

Dall'esame della tabella si può osservare quanto segue:

- **Il Nichel totale** presenta un valore di picco (98° percentile) di poco superiore al 10% del limite. Il valore di picco risulta **circa 10 volte inferiori** al limite.
- **Mercurio e Vanadio**, sono presenti in concentrazione significativa (cfr. § 2.5) considerando in particolare i valori di picco (98° percentile). I valori di picco risultano **62 e 12 volte inferiori** ai limiti rispettivamente per mercurio e vanadio.
- Tutti gli altri elementi (Cd, Cu, Mn, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Te, Tl) sono presenti nelle emissioni in concentrazioni trascurabili.

Riepilogo

La tabella che segue riassume, per le diverse categorie di impianto e per ciascun elemento, considerando anche le sostanze riportate nell'Allegato 1 punti 1.1 e 1.2 il rapporto percentuale tra il 98° percentile delle concentrazioni rilevate ed il limite di legge applicabile.

Quadro di riepilogo

TIPOLOGIA DI IMPIANTO	98° PERCENTILE DELLE CONCENTRAZIONI		
	TRASCURABILE	1±10% DEL LIMITE	>10% DEL LIMITE
Unità senza sistemi di abbattimento polveri OCD e/o OCD+GN	Cd, Cu, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Te, Tl	As, Be, Co, Hg, Mn	Cr, Ni, V
Unità con sistemi di abbattimento polveri Carbone o mix OCD+ carbone	Cd, Cu, Mn, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Sn, Te, Tl, V	As, Be, Co, Cr, Ni	Hg, Se
Unità con sistemi di abbattimento polveri Olio combustibile (OCD)	Cd, Cu, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Te, Tl	As, Be, Co, Cr, V	Hg, Mn, Ni
Unità con sistemi di abbattimento polveri Gas Naturale (GN)	Be, Cd, Co, Cu, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Sn, Te, Tl, V	As, Cr, Hg, Mn, Ni	-
Unità con sistemi di abbattimento polveri e DeSOx Carbone	Cd, Co, Cu, Mn, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Sn, Te, Tl	Be, Cr, Hg, Ni, Se, V	As
Unità con sistemi di abbattimento polveri e DeSOx Orimulsion o Olio combustibile (OCD)	As, Be, Cd, Co, Cu, Mn, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Te, Tl	Cr, Hg, V	Ni

Quarzo in polvere sotto forma di Silice cristallina

Per questo parametro, i valori misurati sono sempre estremamente bassi e l'analisi statistica è stata pertanto eseguita su tutti i dati disponibili, senza una suddivisione per categorie di impianto. Il valore di picco (98° percentile) risulta essere inferiore ad un millesimo del limite applicabile (0,08%).

La tabella che segue riporta i parametri statistici determinati.

Tab 10
Valori in µg/Nm³

Composto	Limite di legge	N	media	Int. Di confidenza al 95%		Mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
SiO ₂	10.000	13	3	2	5	3	8

4.3 Ammoniaca ed alogenuri

Le elaborazioni statistiche eseguite per questi composti sono presentate nelle tabelle e nella figura seguenti. In particolare nella tabella viene evidenziato, per ciascun composto, il limite di legge, il numero di prove eseguite nel particolare assetto impiantistico, il valore medio delle concentrazioni ed i limiti inferiore e superiore del relativo intervallo di confidenza, la mediana ed il 98° percentile.

Tab 11
Impianti a Olio e Gas senza DeSOx - valori in mg/Nm³

Composto	Limite di legge	N	Media	Int. Di confidenza al 95%		mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
HCl	100	29	2,5	1,4	3,6	1,3	10,8
HBr	5	2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
HF	5	2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
NH3	100	34	0,8	0,4	1,2	0,2	4,0

Impianti a carbone senza DeSOx - valori in mg/Nm³

Composto	Limite di legge	N	media	Int. Di confidenza al 95%		mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
HCl	100	13	28,6	13,5	43,8	18,1	67,9
HBr	5	3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
HF	5	13	2,9	2,4	3,4	2,7	4,5
NH3	100	7	1,1	0,2	2,1	1,5	2,5

Impianti a Carbone con DeSOx - valori in mg/Nm³

Composto	Limite di legge	N	Media	Int. Di confidenza al 95%		Mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
HCl	100	9	4,9	0,0	11,6	1,5	24,4
HBr	5	13	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
HF	5	8	2,4	1,2	3,7	2,6	4,7
NH3	100	7	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1

Impianti a Olio Combustibile con DeSOx - valori in mg/Nm³

Composto	Limite di legge	N	media	Int. Di confidenza al 95%		Mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
HCl	100	3	2,1	0,0	5,1	3,0	3,1
HBr	5	3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
HF	5	3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
NH3	100	3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

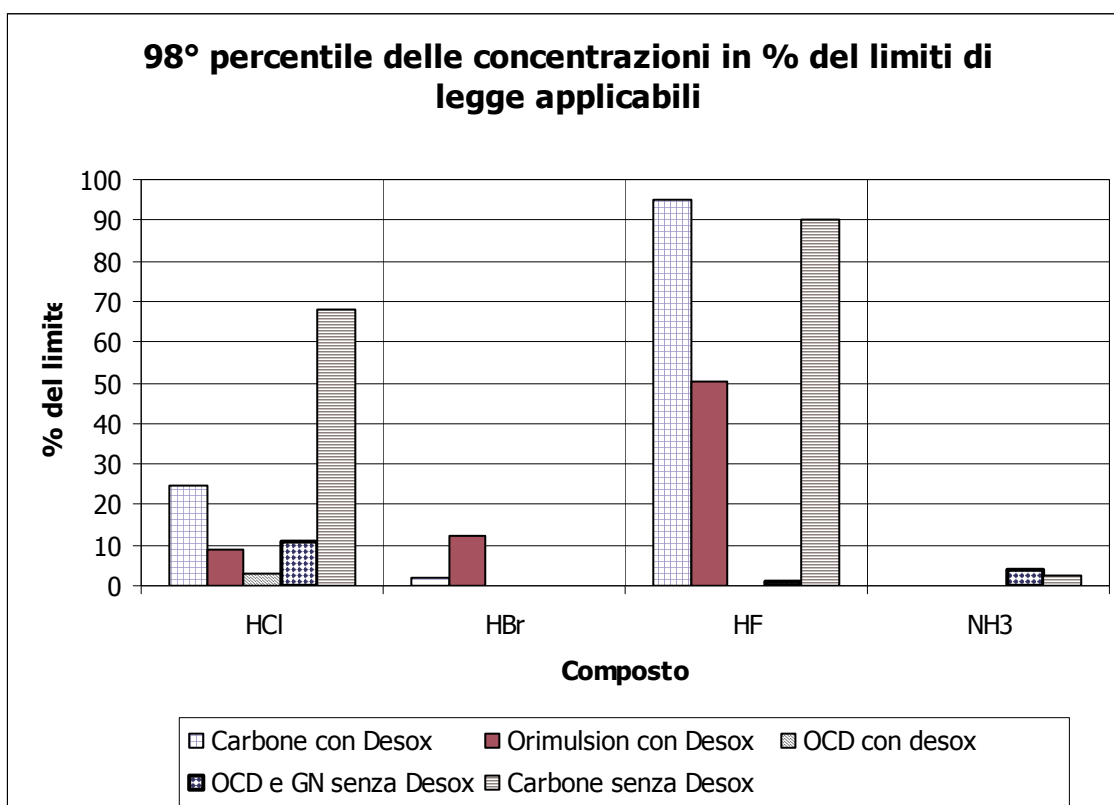
Impianti a Orimulsion con DeSOx - valori in mg/Nm³

Composto	Limite di legge	N	Media	Int. Di confidenza al 95%		Mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
HCl	100	7	3,4	3,1	6,1	1,9	9,0
HBr	5	9	0,2	0,2	0,4	0,1	0,6
HF	5	7	0,7	1,0	1,5	0,1	2,5
NH3	100	7	0,1	0,0	0,2	0,1	0,2

Dalla tabella precedente si può osservare quanto segue:

- **I limiti di legge sono sempre rispettati** per tutti i parametri e in tutte le condizioni di esercizio.
- Gli impianti alimentati a olio combustibile e/o gas naturale con e senza DeSOx presentano emissioni degli inquinanti considerati del tutto trascurabili. Le seppur basse concentrazioni di cloruri misurate, non potendo derivare dal combustibile, sono attribuibili alla presenza di cloruri nell'aria comburente tipica dei siti marini (aerosol marino). Per quanto riguarda l'ammoniaca, i valori misurati, quando in concentrazioni rilevabili, sono attribuibili allo slip da impianti di denitrificazione catalitica.
- Negli impianti ad orimulsion dei composti in esame solo i fluoruri si presentano in concentrazioni significative, mentre degli altri composti solo i bromuri presentano valori di picco (98° percentile) di poco superiori al 10% del limite applicabile.
- Il carbone comporta emissioni trascurabili sia di ammoniaca che di bromuri. I fluoruri sono presenti in concentrazioni significative sia per gli impianti dotati di desolficatori che per gli impianti che ne sono privi (i valori di picco si collocano tra il 90% ed il 95% circa del limite, mentre l'estremo superiore dell'intervallo di confidenza della media non supera il 75% del limite stesso).
Anche i cloruri sono presenti in concentrazioni significative ma più contenute in presenza di impianti di desolforazione (il picco è pari al 25% del limite) rispetto a quelli che ne sono privi (il picco in questo caso è pari al 68% del limite).

La figura che segue riassume il rapporto percentuale tra i valori di picco rilevati (98° percentile delle concentrazioni) ed il limite di legge per i vari composti e le diverse configurazioni di impianto.



4.4 Sostanze organiche volatili (SOV)

Per questo parametro, i valori misurati sono sempre estremamente bassi indipendentemente dalle caratteristiche dell'impianto. L'analisi statistica è stata eseguita pertanto su tutti i dati disponibili relativi ai rilevamenti eseguiti con analizzatore automatico FID (UNI 10391), senza una suddivisione per categorie di impianto.

In diverse indagini è stato utilizzato anche il metodo UNICHIM 631 che prevede il campionamento su fiala di carbone attivo e la successiva analisi. Questo metodo è stato utilizzato solo per prove di breve durata con impianto in condizioni stazionarie al massimo carico. Poiché i relativi risultati sono mediamente inferiori rispetto a quelli ottenuti con il FID, anche in considerazione dei diversi limiti di rilevabilità, si è deciso di elaborare cautelativamente solo i dati ottenuti con il FID

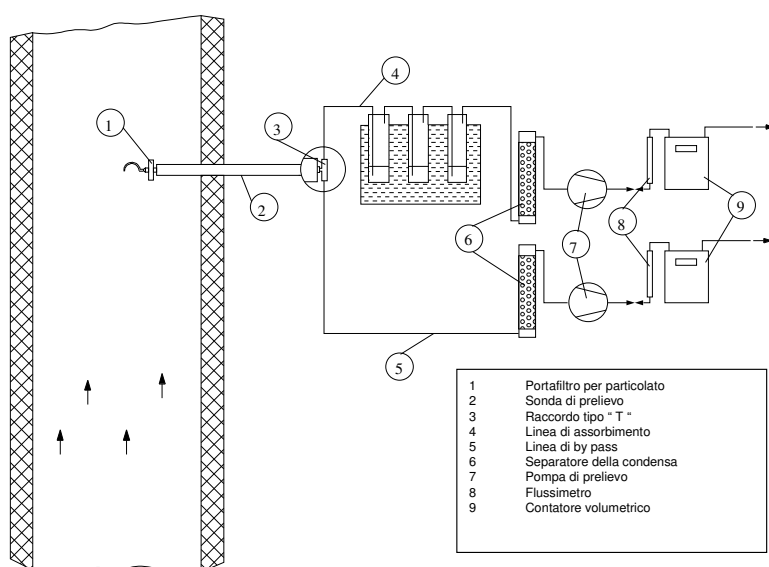
Tab 12
Valori in mg/Nm³

Composto	Limite di legge	N	media	Int. Di confidenza al 95%		Mediana	98° percentile
				Linf	Lsup		
SOV	300	43	2,6	2,0	3,2	2,0	8,0

METODI DI CAMPIONAMENTO E ANALISI APPLICATI

Determinazione della concentrazione dei metalli in tracce

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



determinazione della concentrazione di Hg viene aggiunta una trappola finale come da norma prEN 13211 (draft, 1998).

Il sistema di campionamento (vedi figura a lato) 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 in testa ad una sonda teflonata che è collegata ad un raccordo di tipo "T" da cui partono due linee: su una è posizionato il sistema di assorbimento costituito da

gorgogliatori, un separatore d'umidità (frigorifero e colonna di gel di silice disposti in serie), e da una pompa di aspirazione seguita da un contatore volumetrico del gas campionato; sulla seconda 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 due portate attraverso le due linee; con questo sistema è quindi possibile mantenere la portata attraverso il sistema di assorbimento relativamente bassa, così da ottenere un tempo di permanenza del gas a contatto con le soluzioni assorbenti sufficiente alla completa solubilizzazione dei composti inorganici, e permettere contemporaneamente il mantenimento di condizioni isocinetiche di prelievo.

L'analisi dei metalli viene effettuata, sulle soluzioni di assorbimento e sulle condense, mediante l'applicazione delle Procedure tecniche n°700QT00031 e n°700QT00035 (entrambe accreditate SINAL) che prevedono 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 sulla polvere 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).

Determinazione del Nichel respirabile ed insolubile

Il campionamento della frazione respirabile viene effettuato su filtro secondo la procedura descritta in dettaglio nel documento n° 7129C00584 rev.1.

L'apparecchio utilizzato per realizzare la separazione della frazione respirabile del particolato raccolto è un sistema inerziale (ciclone) seguito da un filtro piano assoluto in

fibra di vetro il quale è installato in testa ad una sonda in acciaio inox. La sonda è collegata ad un separatore d'umidità (costituito da un frigorifero e da una colonna di gel di silice disposti in serie), e ad una pompa di aspirazione seguita da un contatore volumetrico del gas campionato. Il campionamento della frazione respirabile è pertanto effettuata sul filtro in serie al ciclone e la procedura di analisi seguita è la seguente: il filtro è trattato con H₂O agli ultrasuoni per 30 minuti e la soluzione viene quindi filtrata: sulla soluzione risultante viene determinato il Ni solubile, mentre sulla parte non solubilizzata viene determinata la frazione di Nichel insolubile mediante attacco acido.

Le tecniche analitiche adottate sono la spettrometria di emissione al plasma (ICP-AES), la spettrometria di massa con sorgente al plasma (ICP-MS) o la spettrometria di assorbimento atomico con fornetto di grafite (GFAAS).

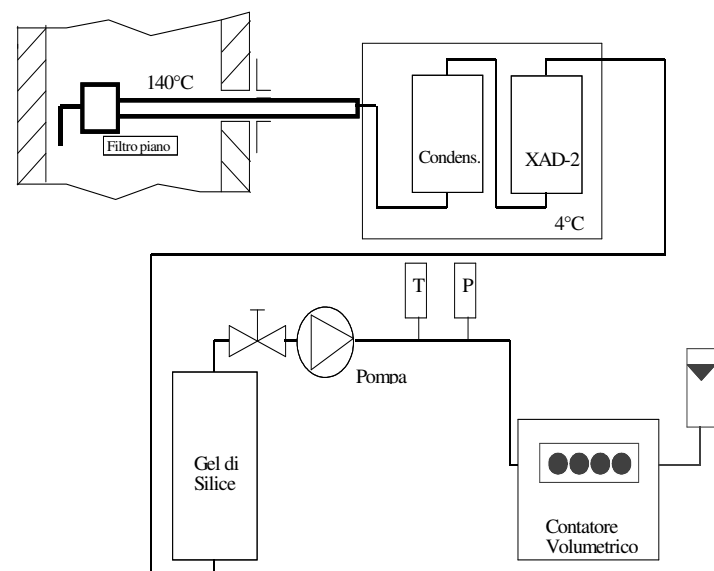
Determinazione della concentrazione di bromuri, fluoruri, ammoniaca e cloruri

Per la determinazione di ammoniaca, bromuri, cloruri e fluoruri vengono effettuati prelievi di campioni in accordo alle norme UNICHIM rispettivamente: M.U.632 "Determinazione dell'ammoniaca. Metodo colorimetrico con reattivo di Nessler", M.U. 607 "Determinazione del cloro e dell'acido cloridrico. Metodo colorimetrico", M.U.588 "Determinazione dei fluoruri gassosi e dei fluoruri particellari. Metodo potenziometrico".

Le soluzioni di assorbimento sono analizzate mediante cromatografo ionico Dionex DX-100.

Determinazione della concentrazione di idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Il campionamento dell'effluente gassoso in emissione viene effettuato mediante prelievi isocinetici applicando la Procedura Tecnica 700QT00306 "Determinazione della concentrazione e della portata massica di polvere nei flussi gassosi convogliati emessi da una sorgente stazionaria secondo la norma ISO 9096".



Il treno di campionamento (vedi figura a lato) 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 in testa ad una sonda di lunghezza adeguata all'esplorazione dell'intera sezione del condotto. La sonda è collegata ad un separatore d'umidità integrato da cartucce 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 dei fumi;
- vapor d'acqua : per condensazione a 2 °C;
- fase incondensabile: su cartuccia di substrato adsorbente XAD-2 addizionata in ingresso con standard interno di Fenantrene e Benzo(a)Pirene deuterati.

Il trattamento dei campioni prelevati e l'analisi viene effettuata applicando la norma UNICHIM 825 (contenuto nel Manuale UNICHIM N. 122, parte III) "Campionamento e determinazione di microinquinanti organici (IPA, PCDD+PCDF, PCB)".

Determinazione della concentrazione delle SOV

Le misure delle SOV sono effettuate con strumento dotato di rivelatore FID applicando la norma UNI10391 "Determinazione dei composti organici volatili (COV) espressi come carbonio organico totale nei flussi gassosi convogliati. Metodo strumentale automatico con rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID)".

In alternativa è stato applicato il metodo UNICHIM N. 631 "Determinazione delle sostanze organiche volatili-Metodo gascromatografico" che prevede l'assorbimento su carbone attivo durante il campionamento e la successiva analisi gascromatografica in laboratorio.

Determinazione della concentrazione di quarzo

La determinazione del quarzo viene eseguita con riferimento alla metodologia UNICHIM MU 633 in diffrattometria a raggi X. Il prelievo del campione di polvere viene effettuato in isocinetismo secondo la già citata procedura 700QT00306.

Determinazione della concentrazione di PCDD e PCDF

Le modalità di campionamento e le attrezzature utilizzate sono le stesse descritte per gli IPA.

Il trattamento dei campioni prelevati e l'analisi è stato effettuato applicando la norma UNICHIM 825 (contenuto nel Manuale UNICHIM N. 122, parte III) "Campionamento e determinazione di microinquinanti organici (IPA, PCDD+PCDF, PCB)".