

**Cliente** ENEL S.p.A

**Indirizzo del cliente** V.le Regina Margherita 125 – 00198 Roma

**Ordine** AQ 6000010956 – in attesa di Attingimento  
(AG08GIM010)

**Campioni/Oggetti in prova** C.le Porto Bari GR: 1 - Emissioni aerodisperse.

**Prove eseguite** C.le P. Bari GR: 1 - Caratterizzazione emissioni aerodisperse Anno 2008  
Rapporto di DETTAGLIO

**Documenti normativi** Vedi CAP 2

**Data prove** dal **26.02.2008** al **09.04.2008**

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** 7 **N. pagine fuori testo**

**Data di emissione** 22.04.2008

**Elaborato** Cesarina Terni (CESI LAC)

**Verificato** Stefano Filippini (CESI GIM)

**Approvato** Maurizio Sala (CESI GIM)

*Indice*

<b>1</b>	<b>INFORMAZIONI SPECIFICHE .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>NORMATIVA APPLICABILE .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>PROVE ESEGUITE.....</b>	<b>4</b>
3.1	MODALITÀ DI CAMPIONAMENTO E ANALISI .....	4
3.1.1	Metalli .....	4
3.1.2	Nichel respirabile ed insolubile.....	4
3.1.3	IPA .....	5
3.1.4	Ammoniaca, alogenuri e SOV.....	5
<b>4</b>	<b>RISULTATI.....</b>	<b>6</b>
4.1	Metalli e Nichel respirabile ed insolubile.....	6
4.2	IPA (idrocarburi policiclici aromatici) .....	7
4.3	Alogenuri (HF, HCl, HBr) .....	7
4.4	Ammoniaca .....	7
4.5	SOV (sostanze organiche volatili).....	7

## 1 INFORMAZIONI SPECIFICHE

Data ricevimento dei campioni/oggetti in prova	n.a.
Luogo di esecuzione delle prove	ENEL Centrale di Bari GR: 1
Laboratorio di prova	Laboratorio Controllo Emissioni
Personale di prova CESI	Eva U. Sidoli G.
Presenti alle prove	
Documenti di riferimento	Vedi Cap 2
Informazioni sul campionamento	
Data di campionamento	26.02=05.03.2008
Eseguito da	Eva U. Sidoli G.
I campioni/oggetti provati devono essere conservati?	NO

Esiste documentazione di dettaglio non allegata al presente Documento conservata in:

- Server Emi3: \backup\lavori\2008\AG08GIM010 P. BARI GR. 1
- Lab.Emissioni in raccoglitori EMISSIONI 2008
- Lab. Analisi Chimiche – RdP A8011879

## 2 NORMATIVA APPLICABILE

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 21.12.95 "Disciplina dei metodi di controllo delle emissioni in atmosfera dagli impianti industriali";
- Decreto del Ministero dell'Ambiente 25.09.92 "Disciplina delle emissioni di nichel";
- 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".
- Decreto Legislativo 03.04.2006 n° 152 "Norme in materia ambientale
- VDI 3868-I e II:1994 e 1995
- UNI EN 13211:2003
- UNI EN 14385:2004
- UNICHIM 723:1986
- UNICHIM 122:1989
- UNICHIM MU 632:1984
- ISO 7708:2001
- Rapporti ISTISAN 04/15 "Trattamento dei dati inferiori al limite di rilevabilità nel calcolo dei risultati analitici".

### 3 PROVE ESEGUITE

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

- Metalli: As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Te, Tl, V, Zn.
- Nichel nella sua forma respirabile ed insolubile.
- IPA (idrocarburi policiclici aromatici).
- Alogenuri (HCl, HF e HBr).
- Ammoniaca (NH<sub>3</sub>).
- SOV.

Per ciascun composto o classe di composti sono state eseguite due prove (due campionamenti e analisi). I campionamenti sono stati eseguiti uno sul condotto destro ed uno sul condotto sinistro di adduzione dei fumi in ciminiera.

#### 3.1 MODALITÀ DI CAMPIONAMENTO E ANALISI

##### 3.1.1 Metalli

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) integrata, per quanto riguarda il mercurio, con la norma UNI EN 13211. Lo schema adottato è conforme anche alla norma UNI EN 14385 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).

##### 3.1.2 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 mm. A tale primo frazionamento segue un filtro a porosità di 0.3 mm in fibra di quarzo

(Whatman QMA) che trattiene la frazione di interesse ( tra 4.25 e 0.3 mm). 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).

### **3.1.3 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 sintesi, 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.

### **3.1.4 Ammoniaca, alogenuri e SOV**

La determinazione di ammoniaca è stata effettuata in accordo alla norma UNICHIM: M.U.632.

La determinazione di alogenuri è stata effettuata in accordo all'Allegato 2 del DM del 25/08/2000.

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

## 4 RISULTATI

Nei prospetti seguenti si riportano le concentrazioni riferite ai fumi secchi, 0°C, 101.3 kPa e riportate al 3% di O<sub>2</sub>. Laddove siano calcolate sommatorie delle concentrazioni di più composti, i valori di concentrazione inferiori ai limiti di rilevabilità, concorrono alla sommatoria in misura della metà del limite di rilevabilità, in conformità a quanto indicato nel rapporto ISTISAN 04/15.

Per diversi composti (metalli, alogenuri, ammoniaca), i valori sono calcolati come somma delle concentrazioni determinate singolarmente nei diversi substrati di campionamento (es. filtro, soluzioni di assorbimento, soluzioni di lavaggio) come previsto dalle norme tecniche. Nelle tabelle successive alcuni valori sono preceduti dal segno "\*" o dal segno "<". Ai valori evidenziati con asterisco hanno contribuito sia concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità (trattate come da doc. ISTISAN) sia concentrazioni superiori al limite di rilevabilità.

Ai valori con il segno "<" hanno contribuito unicamente concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità. Tali valori andranno dimezzati nel caso di ulteriori sommatorie.

L'incertezza composita massima per le misure dirette (SOV) è ±30% dei valori dichiarati, mentre per le misure che hanno comportato attività sia di campionamento che di analisi, l'incertezza composita massima è ±15% dei valori dichiarati per i composti inorganici e ±25% dei valori dichiarati per i composti organici.

### 4.1 Metalli e Nichel respirabile ed insolubile

<i>Identificativo Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>
<i>Data Prova</i>	28-feb-08	4-mar-08
<b>Composto</b>	mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub>
As	< 0.00241	< 0.00203
Be	< 0.000121	* 0.0000656
Cd	< 0.000482	< 0.000406
Co	* 0.000239	* 0.000292
Cr	0.00295	* 0.000955
Cu	0.00649	0.00302
Hg	* 0.000703	* 0.000515
Mn	0.0224	0.0712
Ni	* 0.00312	0.00234
Pb	0.00741	0.00185
Pd	* 0.0000841	* 0.0000908
Pt	< 0.000121	< 0.000101
Rh	< 0.000121	< 0.000101
Sb	* 0.000196	* 0.000177
Se	* 0.00105	0.00373
Sn	0.00036	< 0.000203
Te	< 0.000723	< 0.000609
Tl	< 0.000121	< 0.000101
V	* 0.00324	0.00378
Zn	0.189	0.0251

Ni in forma di polvere	< 0.0000258	0.0000356
------------------------	-------------	-----------

<i>Identificativo Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>
<i>Data Prova</i>	27-feb-08	5-mar-08
<b>Composto</b>	mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub>
Ni respirabile insolubile	0.000299	< 0.000301

#### 4.2 IPA (idrocarburi policiclici aromatici)

<i>Identificativo Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>
<i>Data Prova</i>	27-feb-08	5-mar-08
<b>Composto</b>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% O<sub>2</sub></b>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% O<sub>2</sub></b>
Benzo(a)Pirene	< 0.000012	< 0.0000122
Dibenzo(a,h)Antracene	< 0.0000299	< 0.0000305
Benzo(a)Antracene	< 0.00000599	< 0.0000061
Benzo(b+J)Fluorantene	< 0.00000599	< 0.0000061
Benzo(k)Fluorantene	< 0.00000599	< 0.0000061
Dibenzo(a,h)Acridina	< 0.0000299	< 0.0000305
Dibenzo(a,J)Acridina	< 0.0000299	< 0.0000305
Dibenzo(a,l)pirene	< 0.0000299	< 0.0000305
Dibenzo(a,e)pirene	< 0.0000299	< 0.0000305
Dibenzo(a,i)pirene	< 0.0000299	< 0.0000305
Dibenzo(a,h)pirene	< 0.0000299	< 0.0000305
5-Nitroacenaftene	< 0.000012	< 0.0000122
2-Nitronaftalene	< 0.000012	< 0.0000122
Fluorantene	< 0.00000599	0.00000771
Benzo(g,h,i)perilene	< 0.00000599	< 0.0000061
Indeno[1,2,3-cd]pirene	< 0.00000599	< 0.0000061

#### 4.3 Alogenuri (HF, HCl, HBr)

<i>Identificativo Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>
<i>Data Prova</i>	28-feb-08	4-mar-08
<b>Composto</b>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% O<sub>2</sub></b>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% O<sub>2</sub></b>
HF	< 0.125	< 0.15
HCl	0.182	0.159
HBr	< 0.0599	< 0.0722

#### 4.4 Ammoniaca

<i>Identificativo Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>
<i>Data Prova</i>	28-feb-08	4-mar-08
<b>Composto</b>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% O<sub>2</sub></b>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% O<sub>2</sub></b>
NH <sub>3</sub>	< 0.0516	0.148

#### 4.5 SOV (sostanze organiche volatili)

<i>Identificativo Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>
<i>Data Prova</i>	27-feb-08	28-feb-08
<b>Composto</b>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% di O<sub>2</sub></b>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% di O<sub>2</sub></b>
SOV	3.77	1.73

Fine del Rapporto di Prova