

## **Nota sulle sostanze inquinanti “pertinenti”**

### **Allegato III D.Lgs. 59/05**

Sulla base delle considerazioni tecnologiche e di processo, nonché delle certificazioni analitiche di controllo eseguite ai sensi della normativa vigente e delle metodologie ufficiali, si dichiara che si ritengono pertinenti le sostanze inquinanti (rif. allegato III al D.lgs.59/05) riportate nei seguenti paragrafi per i punti di controllo delle emissioni in atmosfera e degli scarichi idrici di cui si richiede autorizzazione.

Non è evidente la presenza di altre sostanze inquinanti, in particolare di sostanze classificabili come pericolose.

La significatività delle sostanze e composti individuati, oltre che dai sistemi di controllo delle concentrazioni ai punti di emissione, in relazione agli effetti ambientali prodotti è stata valutata tramite:

- le determinazioni analitiche annuali delle emissioni nell’assetto di combustione con Olio Combustibile Denso (riportate in All.1 al presente documento);
- Il controllo continuo della qualità dell’aria nel comprensorio per valutare gli standard di qualità e le campagne di biomonitoraggio terrestre svolte per valutare gli effetti delle emissioni atmosferiche della Centrale su indicatori biologici terrestri;
- Le campagne di biomonitoraggio marino svolto per valutare gli effetti delle emissioni idriche della Centrale su indicatori biologici marini;
- Le campagne annuali per lo studio della Morfodinamica costiera per la sorveglianza della linea di costa nel tratto antistante la Centrale.

### **Emissioni in Aria**

#### Combustione dell’Olio Combustibile Denso (OCD) con aria

Gli inquinanti principali, per caratteristiche intrinseche del processo, derivanti dalla combustione dell’Olio Combustibile Denso (OCD) in caldaia sono: il biossido di zolfo SO<sub>2</sub> (prodotto di reazione tra l’ossigeno dell’aria comburente e lo zolfo organico contenuto nel combustibile), gli ossidi di azoto NO<sub>x</sub> (principalmente da reazioni di ossidazione dell’azoto dell’aria comburente, in relazione alle condizioni di eccesso di ossigeno e di temperatura), l’ossido di carbonio CO (combustione incompleta degli idrocarburi presenti nel combustibile), le polveri ovvero materiale particolato derivante principalmente dal contenuto delle ceneri in tracce nel combustibile (processi chimico-fisici di coalescenza, frammentazione, fusione, volatilizzazione, condensazione che generano materiale particolato a diversa granulometria e composizione).

Gli analiti rilevabili sperimentalmente nel flusso in uscita ai camini dei gruppi a vapore in esercizio con OCD , in concentrazioni significative risultano infatti:

- Ossidi di zolfo \*
- Ossidi di azoto \*
- Monossido di carbonio \*
- Polveri \*

\*) parametri monitorati in continuo all’emissione come medie orarie (con temperatura, pressione, %O<sub>2</sub>)

Sugli altri inquinanti potenzialmente presenti nelle emissioni di un impianto termoelettrico con caldaia alimentata a OCD (ossidazione di elementi in tracce nel combustibile) si effettua annualmente il controllo periodico stabilito in accordo alle autorizzazioni vigenti (vedi All.1).

Solo una parte dei composti inquinanti elencati dalla normativa applicabile (allegati al DM 12/7/90 e ora a titolo V del D.lgs.152/06) è peraltro presente nelle emissioni degli impianti di combustione, altri sono propri di sorgenti emissive diverse e la loro presenza nelle emissioni può essere pertanto esclusa a priori.

Inoltre, tra le sostanze che possono teoricamente essere presenti nelle emissioni di impianti termoelettrici, alcune lo sono in concentrazioni tali da poterne ritenere trascurabile la presenza.

Gli inquinanti misurati sperimentalmente in concentrazioni non significative, con valori di alcuni ordini di grandezza inferiori al limite di legge (spesso inferiori al limite di rilevabilità strumentale), ai camini della Centrale Alessandro Volta, con gruppi a vapore alimentati con OCD, sono i seguenti:

- Composti organici volatili (SOV)
- Metalli (As Be Cd Co Cr Cu Hg Mn Ni Pb Pd Pt Rh Sb Se Sn Te Tl V)
- Ammoniaca (NH<sub>3</sub>)
- Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)
- Alogenuri (HBr HF HCl)

Dal punto di vista teorico, nel documento di riferimento per l'applicazione delle migliori tecniche disponibili per grandi impianti di combustione, emanato nel luglio 2006 dalla Commissione Europea (**BREF LCP cap.6**), per gli impianti a olio combustibile denso si considerano i soli livelli emissivi di:

- Ossidi di zolfo
- Ossidi di azoto
- Monossido di carbonio
- Polveri (materiale articolato – Metalli, rinvenibili come condensato sul materiale particolato)

### Combustione del gas naturale con aria

Gli inquinanti principali, per caratteristiche intrinseche del processo e del combustibile immesso in caldaia e nelle sezioni turbogas sono gli ossidi di azoto NO<sub>x</sub> (principalmente da reazioni di ossidazione dell'azoto dell'aria comburente, in relazione alle condizioni di eccesso di ossigeno e di temperatura) e il monossido di carbonio CO (combustione incompleta degli idrocarburi presenti nel combustibile).

*Le polveri* nel caso di combustione di gas naturale nelle caldaie, sono misurabili in concentrazioni dell'ordine del mg/Nm<sup>3</sup>, il contributo può ritenersi pertanto trascurabile.

Analogamente, il *biossido di zolfo SO<sub>2</sub>* è emesso a livelli minimi nel caso di combustione di metano, essendo il prodotto di reazione tra l'ossigeno dell'aria comburente e lo zolfo contenuto nel combustibile, presente solo in traccia nel metano alimentato da rete. Le caratteristiche del combustibile sono garantite dal fornitore e segnalate all'impianto (vedi scheda B.5.1).

Gli analiti presenti in concentrazioni significative nel flusso in uscita ai camini sono:

- Ossidi di azoto e altri composti dell'azoto \*
- Monossido di carbonio \*

\*) parametri monitorati in continuo all'emissione come medie orarie (con temperatura, pressione, %O<sub>2</sub>)

L'indicazione degli inquinanti ritenuti "pertinenti", dal punto di vista documentale e di letteratura, è avvalorato da quanto riportato nel documento di riferimento per l'applicazione delle migliori tecniche disponibili per grandi impianti di combustione, emanato nel luglio 2006 dalla Commissione Europea (*BREF LCP p.to 7 "Combustion techniques for gaseous fuels"; p.to 7.5 "BAT for the combustion of gaseous fuels"*), che per gli impianti a gas naturale fornito da rete considera pertinenti i soli livelli emissivi di NO<sub>x</sub> e CO.

### **Emissioni in Acqua**

La sorgente fredda del ciclo a vapore è costituita dall'acqua prelevata da mare attraverso il circuito acqua mare di circolazione, che viene restituita senza alterazione delle caratteristiche chimiche, subendo il solo incremento termico e un trattamento di additivazione con biossido di cloro (prodotto direttamente all'interno del fluido per reazione tra clorito di sodio ed acido cloridrico) necessario al mantenimento della pulizia del condensatore di ciascuno dei 4 gruppi a vapore.

Lo scarico a mare delle acque di raffreddamento (denominato N.3) è monitorato in continuo per il parametro Temperatura ed i valori, oltre ad essere acquisiti dal CRED (Centro di Raccolta ed Elaborazione Dati) di Centrale sono registrati su carta presso le 2 sale manovra di impianto.

Le acque reflue avviate a trattamento sono costituite dalle tipologie indicate nella "Relazione tecnica del processo produttivo" di cui alla scheda B.18.

In base alla natura di tali reflui convogliati alle apposite linee preposte al trattamento ed a quanto specificamente disposto dalle vigenti autorizzazioni provinciali, agli scarichi idrici nel corpo ricettore vengono effettuate, con specifica periodicità, analisi chimico-fisiche di laboratorio su parametri correlabili ai potenziali contaminanti tenuto conto anche di quanto disposto negli atti autorizzativi.

Gli inquinanti ritenuti significativi, perché sperimentalmente rilevati in concentrazioni medie almeno superiori ad un centesimo del corrispondente limite allo scarico in acque superficiali e specificamente richiamati nell'autorizzazione agli scarichi idrici recapitanti nel mar Tirreno sono rappresentati dai seguenti:

- Materiali in sospensione (SST)
- Sostanze degradabili con richiesta di ossigeno (misurabili come BOD, COD)
- Idrocarburi totali
- Metalli: Cu, Fe
- Azoto ammoniacale (\*)
- Fosforo totale
- pH (\*\*)

(\*): parametro controllato anche in continuo attraverso cabina automatica di campionamento, analisi e registrazione del dato in uscita dalla linea di trattamento acque ammoniacali.

(\*\*): parametro controllato anche in continuo attraverso centraline automatiche di campionamento, analisi e registrazione del dato in uscita dalle linee di trattamento acque acide e oleose.

Gli inquinanti ritenuti altresì significativi perché specificamente richiamati nell'autorizzazione agli scarichi idrici recapitanti nel rio Platino dall'impianto di depurazione biologica sono rappresentati dai seguenti:

- Materiali in sospensione (SST)
- Sostanze degradabili con richiesta di ossigeno (misurabili come BOD, COD).



## *Indice*

<b>1</b>	<b>PREMESSA E SCOPI .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>QUADRO NORMATIVO DI RIFERIMENTO .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>PIANO SPERIMENTALE .....</b>	<b>5</b>
3.1	Prove eseguite.....	5
3.2	Modalità di campionamento e analisi.....	5
3.2.1	Metalli .....	5
3.2.2	Nichel respirabile ed insolubile .....	6
3.2.3	IPA .....	6
3.2.4	Ammoniaca, alogenuri e SOV.....	7
<b>4</b>	<b>RISULTATI.....</b>	<b>8</b>
4.1	Metalli e Nichel respirabile ed insolubile.....	8
4.2	IPA (idrocarburi policiclici aromatici) .....	9
4.3	Alogenuri (HF, HCl, HBr) .....	9
4.4	Ammoniaca .....	9
4.5	SOV (sostanze organiche volatili).....	9
4.6	Sommatorie .....	10
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>10</b>

## STORIA DELLE REVISIONI

Numero revisione	Data	Protocollo	Lista delle modifiche e/o dei paragrafi modificati
0	20.03.2008	A8008567	Prima emissione

## 1 PREMESSA E SCOPI

ENEL ha incaricato CESI per l'esecuzione delle attività di caratterizzazione delle emissioni aerodisperse al gruppo 4 della centrale termoelettrica di Montalto di Castro. Le attività su impianto sono iniziate il 28.11.2007. Durante il periodo di misura l'Unità termoelettrica è stata condotta secondo il normale programma di esercizio che è stato definito in accordo a quanto richiesto dal GRTN. La caldaia era alimentata con olio combustibile.

Nel seguito viene descritto il piano sperimentale e vengono presentati i risultati delle prove eseguite.

## 2 QUADRO NORMATIVO DI RIFERIMENTO

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 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"
- Rapporti ISTISAN 04/15 "Trattamento dei dati inferiori al limite di rilevabilità nel calcolo dei risultati analitici"
- Decreto MICA 13/03/1992 di autorizzazione all'esercizio della centrale termoelettrica di Montalto di Castro.

Il decreto MICA 13/03/1992 di autorizzazione all'esercizio della centrale termoelettrica di Montalto di Castro fissa per ogni sezione termoelettrica i seguenti limiti alle emissioni:

Inquinante	Concentrazioni espresse in mg/Nm <sup>3</sup> riferite a gas secchi con eccesso di O <sub>2</sub> del 3%	
	Combustibile	
	OC	GN
SO <sub>2</sub>	400	35
NO <sub>x</sub>	100	100
CO	100	100
Polveri	50	5
Ammoniaca	50	50
Acido cloridrico	80	80
Sostanze organiche volatili espresse come carbonio totale	100	100

Tali valori, nel cui computo sono da escludere le fasi di avviamento e di arresto, sono da intendersi come valori medi riferiti ad ogni periodo di 48 ore di normale funzionamento (al di sopra del minimo tecnico) per SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e polveri, mentre per quanto riguarda il CO il decreto di autorizzazione all'esercizio della centrale prevede un limite medio giornaliero pari a 100 e nella singola ora di normale funzionamento un valore pari a 125 mg/Nm<sup>3</sup>.

### 3 PIANO SPERIMENTALE

#### 3.1 PROVE ESEGUITE

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

- Metalli: As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Te, Tl, V
- Nichel nella forma respirabile ed insolubile
- IPA (idrocarburi policiclici aromatici)
- Alogenuri (HCl, HF, HBr)
- Ammoniaca
- SOV (sostanze organiche volatili)

Per ciascun composto o classe di composti sono state eseguite due prove (due campionamenti e analisi).

Il prelievo e l'analisi dei fumi al fine della determinazione delle concentrazioni degli inquinanti convenzionali: biossido di zolfo (SO<sub>2</sub>), ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>), monossido di carbonio (CO), particolato, oltre che dell'ossigeno (O<sub>2</sub>) necessario alla loro normalizzazione, sono invece effettuati in continuo dal Sistema di Misura delle Emissioni (SME) in dotazione alla Centrale, realizzato e tarato in conformità a quanto previsto nel DM 21.12.95 "Disciplina dei metodi di controllo delle emissioni in atmosfera dagli impianti industriali" e a quanto previsto ai punti 3 e 4 dell'Allegato VI alla Parte Quinta del DLgs 3 aprile 2006 n°152.

#### 3.2 MODALITÀ DI CAMPIONAMENTO E ANALISI

##### 3.2.1 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 sufficiente 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).

### 3.2.2 *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 ( $D_{ae}$ ) 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).

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

#### **3.2.4 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 e nelle tabelle che seguono ove tale caso si presenti sono già riportati come metà del limite di rilevabilità.

Per i metalli, il nichel respirabile e insolubile e gli IPA il confronto con i limiti è evidenziato nella tabella Sommatoria.

### 4.1 METALLI E NICHEL RESPIRABILE ED INSOLUBILE

<i>Identificativo Prova</i> <i>Data Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>
	30-nov-07	30-nov-07
<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>
As	0.000814	0.000683
Be	0.000113	0.0000756
Cd	0.000217	0.000182
Co	0.00262	0.00143
Cr	0.00455	0.00618
Cu	0.00166	0.00289
Hg	0.000549	0.00053
Mn	0.508	0.0511
Ni	0.057	0.037
Pb	0.00161	0.00823
Pd	0.0000736	0.0000707
Pt	0.000326	0.000273
Rh	0.0000605	0.0000517
Sb	0.000976	0.000402
Se	0.03	0.0102
Sn	0.000326	0.000393
Te	0.000551	0.000364
Tl	0.00108	0.00533
V	0.0237	0.0144

Ni in forma di polvere	0.0497	0.0167
------------------------	--------	--------

<i>Identificativo Prova</i> <i>Data Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>
	1-dic-07	1-dic-07
<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>
Ni respirabile insolubile	0.000317	0.000124

#### 4.2 IPA (IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI)

<i>Identificativo Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>
<i>Data Prova</i>	29-nov-07	30-nov-07
<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	0.0000061	0.00000771
Dibenzo(a,h)Antracene	0.0000152	0.0000193
Benzo(a)Antracene	0.00000305	0.00000385
Benzo(b+J)Fluorantene	0.00000305	0.000012
Benzo(k)Fluorantene	0.00000305	0.00000385
Dibenzo(a,h)Acridina	0.0000152	0.0000193
Dibenzo(a,J)Acridina	0.0000152	0.0000193
Dibenzo(a,l)pirene	0.0000152	0.0000193
Dibenzo(a,e)pirene	0.0000152	0.0000193
Dibenzo(a,i)pirene	0.0000152	0.0000193
Dibenzo(a,h)pirene	0.0000152	0.0000193
5-Nitroacenaftene	0.0000061	0.00000771
2-Nitronaftalene	0.0000061	0.00000771
Indeno[1,2,3-cd]pirene	0.00000305	0.00000385
<b>Somma IPA</b>	0.000137	0.000181

#### 4.3 ALOGENURI (HF, HCL, HBR)

<i>Identificativo Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>	<b>Limite</b>
<i>Data Prova</i>	1-dic-07	1-dic-07	
<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>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% O<sub>2</sub></b>
HF	0.0637	0.0638	5
HCl	0.0622	0.0623	80
HBr	0.0306	0.0307	5

#### 4.4 AMMONIACA

<i>Identificativo Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>	<b>Limite</b>
<i>Data Prova</i>	1-dic-07	1-dic-07	
<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>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% O<sub>2</sub></b>
NH <sub>3</sub>	0.216	0.116	50

#### 4.5 SOV (SOSTANZE ORGANICHE VOLATILI)

<i>Identificativo Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>	<b>Limite</b>
<i>Data Prova</i>	30-nov-07	30-nov-07	
<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>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% di O<sub>2</sub></b>
SOV	1.09	0.603	100

#### 4.6 SOMMATORIE

Composto	Tabella - Classe	Limite	Prova 1	Prova 2
		mg/Nm <sup>3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>
Be	A1 - I	0.1	0.000113	0.0000756
Somma IPA	A1 - I	0.1	0.000137	0.000181
As	A1 - II	1	0.000814	0.000683
Cr VI (vedi nota)	A1 - II	1	0.00455	0.00618
Co	A1 - II	1	0.00262	0.00143
Ni respirabile insolubile	A1 - II	1	0.000317	0.000124
Cd	B - I	0.2	0.000217	0.000182
Hg	B - I	0.2	0.000549	0.00053
Tl	B - I	0.2	0.00108	0.00533
Se	B - II	2	0.03	0.0102
Te	B - II	2	0.000551	0.000364
Ni in forma di polvere	B - II	2	0.0497	0.0167
Sb	B - III	10	0.000976	0.000402
Cr III (vedi nota)	B - III	10	0.00455	0.00618
Mn	B - III	10	0.508	0.0511
Pd	B - III	10	0.0000736	0.0000707
Pb	B - III	10	0.00161	0.00823
Pt	B - III	10	0.000326	0.000273
Cu	B - III	10	0.00166	0.00289
Rh	B - III	10	0.0000605	0.0000517
Sn	B - III	10	0.000326	0.000393
V	B - III	10	0.0237	0.0144

Somma composti Tab. A1 - I	0.1	0.00025	0.000257
Somma composti Tab. A1 - II	1	0.0083	0.00842
Somma composti Tab. A1 - I+II	1	0.00855	0.00868
Somma composti Tab. B - I	0.2	0.00185	0.00604
Somma composti Tab. B - II	2	0.0803	0.0273
Somma composti Tab. B - III	10	0.541	0.084
Somma composti Tab. B - I+II	2	0.0822	0.0333
Somma composti Tab. B - I+II+III	10	0.623	0.117

*Nota: Il valore del Cromo è riferito al totale, pertanto rappresenta una stima per eccesso sia della frazione esivalente che di quella trivalente*

## 5 CONCLUSIONI

I risultati delle prove eseguite confermano il pieno rispetto dei valori limite di emissione in atmosfera per l' Unità Termoelettrica 4-della Centrale di Montalto di Castro.

**Cliente** ENEL S.p.A.

**Oggetto** Centrale Montalto di Castro Gr. 2 – Caratterizzazione emissioni aerodisperse.  
Anno 2007 - Rapporto di SINTESI

**Ordine** AQ 6000010956 – Attingimento Nr. 4000165105 del 27.11.2007  
(AG07GIM026)

**Note** Rev 0

PUBBLICATO A8002420 (PAD - 1012614)

La parziale riproduzione di questo documento è permessa solo con l'autorizzazione scritta del CESI.

**N. pagine** 9 **N. pagine fuori testo** 0

**Data** 29.01.2008

**Elaborato** LAC - Terni Cesarina, GIM - Filippini Stefano  
A8002420 3746 ALT A8002420 554984 ALT

**Verificato** GIM - Sala Maurizio  
A8002420 3741 VER

**Approvato** AMB - Il Responsabile - Fiore Antonio  
A8002420 3743 APP

Mod. RISM v. 02

## *Indice*

<b>1</b>	<b>PREMESSA E SCOPI .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>QUADRO NORMATIVO DI RIFERIMENTO .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>PIANO SPERIMENTALE .....</b>	<b>4</b>
3.1	Prove eseguite.....	4
3.2	Modalità di campionamento e analisi.....	4
3.2.1	Metalli .....	4
3.2.2	Nichel respirabile ed insolubile .....	5
3.2.3	IPA .....	6
3.2.4	Ammoniaca, alogenuri e SOV.....	6
<b>4</b>	<b>RISULTATI.....</b>	<b>7</b>
4.1	Metalli e Nichel respirabile ed insolubile.....	7
4.2	IPA (idrocarburi policiclici aromatici) .....	8
4.3	Alogenuri (HF, HCl, HBr) .....	8
4.4	Ammoniaca .....	8
4.5	SOV (sostanze organiche volatili).....	8
4.6	Sommatorie .....	9
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>9</b>

## STORIA DELLE REVISIONI

Numero revisione	Data	Protocollo	Lista delle modifiche e/o dei paragrafi modificati
0	29.01.2008	A8002420	Prima emissione

## 1 PREMESSA E SCOPI

ENEL ha incaricato CESI per l'esecuzione delle attività di caratterizzazione delle emissioni aerodisperse al gruppo 2 della centrale termoelettrica di Montalto di Castro. Le attività su impianto sono iniziate il 13.11.2007. Durante il periodo di misura l'Unità termoelettrica è stata condotta secondo il normale programma di esercizio che è stato definito in accordo a quanto richiesto dal GRTN. La caldaia era alimentata con olio combustibile.

Nel seguito viene descritto il piano sperimentale e vengono presentati i risultati delle prove eseguite.

## 2 QUADRO NORMATIVO DI RIFERIMENTO

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 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"
- Rapporti ISTISAN 04/15 "Trattamento dei dati inferiori al limite di rilevabilità nel calcolo dei risultati analitici"
- Decreto MICA 13/03/1992 di autorizzazione all'esercizio della centrale termoelettrica di Montalto di Castro.

Il decreto MICA 13/03/1992 di autorizzazione all'esercizio della centrale termoelettrica di Montalto di Castro fissa per ogni sezione termoelettrica i seguenti limiti alle emissioni:



Inquinante	Concentrazioni espresse in mg/Nm <sup>3</sup> riferite a gas secchi con eccesso di O <sub>2</sub> del 3%	
	Combustibile	
	OC	GN
SO <sub>2</sub>	400	35
NO <sub>x</sub>	100	100
CO	100	100
Polveri	50	5
Ammoniaca	50	50
Acido cloridrico	80	80
Sostanze organiche volatili espresse come carbonio totale	100	100

Tali valori, nel cui computo sono da escludere le fasi di avviamento e di arresto, sono da intendersi come valori medi riferiti ad ogni periodo di 48 ore di normale funzionamento (al di sopra del minimo tecnico) per SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e polveri, mentre per quanto riguarda il CO il decreto di autorizzazione all'esercizio della centrale prevede un limite medio giornaliero pari a 100 e nella singola ora di normale funzionamento un valore pari a 125 mg/Nm<sup>3</sup>.

### 3 PIANO SPERIMENTALE

#### 3.1 PROVE ESEGUITE

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

- Metalli: As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Te, Tl, V
- Nichel nella forma respirabile ed insolubile
- IPA (idrocarburi policiclici aromatici)
- Alogenuri (HCl, HF, HBr)
- Ammoniaca
- SOV (sostanze organiche volatili)

Per ciascun composto o classe di composti sono state eseguite due prove (due campionamenti e analisi).

Il prelievo e l'analisi dei fumi al fine della determinazione delle concentrazioni degli inquinanti convenzionali: biossido di zolfo (SO<sub>2</sub>), ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>), monossido di carbonio (CO), particolato, oltre che dell'ossigeno (O<sub>2</sub>) necessario alla loro normalizzazione, sono invece effettuati in continuo dal Sistema di Misura delle Emissioni (SME) in dotazione alla Centrale, realizzato e tarato in conformità a quanto previsto nel DM 21.12.95 "Disciplina dei metodi di controllo delle emissioni in atmosfera dagli impianti industriali" e a quanto previsto ai punti 3 e 4 dell'Allegato VI alla Parte Quinta del DLgs 3 aprile 2006 n°152.

#### 3.2 MODALITÀ DI CAMPIONAMENTO E ANALISI

##### 3.2.1 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 sufficiente 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).

### **3.2.2 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 ( $D_{ae}$ ) 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 il 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).

### 3.2.3 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.

### 3.2.4 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 e nelle tabelle che seguono ove tale caso si presenti sono già riportati come metà del limite di rilevabilità.

Per i metalli, il nichel respirabile e insolubile e gli IPA il confronto con i limiti è evidenziato nella tabella Sommatoria.

### 4.1 METALLI E NICHEL RESPIRABILE ED INSOLUBILE

<i>Identificativo Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>
<i>Data Prova</i>	13-nov-07	13-nov-07
<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>
As	0.000581	0.000532
Be	0.000229	0.000196
Cd	0.000153	0.000119
Co	0.000899	0.000884
Cr	0.00254	0.00197
Cu	0.00115	0.00108
Hg	0.000342	0.000283
Mn	0.0121	0.0101
Ni	0.0219	0.0205
Pb	0.00412	0.0025
Pd	0.0000764	0.0000595
Pt	0.0000764	0.0000595
Rh	0.0000764	0.0000595
Sb	0.000226	0.000208
Se	0.0182	0.0157
Sn	0.000331	0.000273
Te	0.000153	0.000119
Tl	0.00253	0.00146
V	0.00734	0.00714

Ni in forma di polvere	0.013	0.0134
------------------------	-------	--------

<i>Identificativo Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>
<i>Data Prova</i>	14-nov-07	14-nov-07
<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>
Ni respirabile insolubile	0.000711	0.000761

#### 4.2 IPA (IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI)

<i>Identificativo Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>
<i>Data Prova</i>	14-nov-07	14-nov-07
<b>Composto</b>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% O<sub>2</sub> DM 152/06</b>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% O<sub>2</sub> DM 152/06</b>
Benzo(a)Pirene	0.00000598	0.00000566
Dibenzo(a,h)Antracene	0.0000149	0.0000141
Benzo(a)Antracene	0.00000299	0.00000283
Benzo(b+J)Fluorantene	0.00000299	0.00000283
Benzo(k)Fluorantene	0.00000299	0.00000283
Dibenzo(a,h)Acridina	0.0000149	0.0000141
Dibenzo(a,J)Acridina	0.0000149	0.0000141
Dibenzo(a,l)pirene	0.0000149	0.0000141
Dibenzo(a,e)pirene	0.0000149	0.0000141
Dibenzo(a,i)pirene	0.0000149	0.0000141
Dibenzo(a,h)pirene	0.0000149	0.0000141
5-Nitroacenaftene	0.0000277	0.00000566
2-Nitronaftalene	0.00000598	0.00000566
Indeno[1,2,3-cd]pirene	0.0000484	0.0000277
<b>Somma IPA</b>	0.000202	0.000152

#### 4.3 ALOGENURI (HF, HCL, HBR)

<i>Identificativo Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>	<b>Limiti</b>
<i>Data Prova</i>	12-nov-07	13-nov-07	
<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>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% O<sub>2</sub></b>
HF	0.416	0.0413	5
HCl	0.382	0.193	80
HBr	0.0336	0.0397	5

#### 4.4 AMMONIACA

<i>Identificativo Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>	<b>Limite</b>
<i>Data Prova</i>	12-nov-07	13-nov-07	
<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>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% O<sub>2</sub></b>
NH <sub>3</sub>	0.757	0.712	50

#### 4.5 SOV (SOSTANZE ORGANICHE VOLATILI)

<i>Identificativo Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>	<b>Limite</b>
<i>Data Prova</i>	13-nov-07	13-nov-07	
<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>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% di O<sub>2</sub></b>
SOV	1.16	0.498	100

#### 4.6 SOMMATORIE

Composto	Tabella - Classe	Limite	Prova 1	Prova 2
		mg/Nm <sup>3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>
Be	A1 - I	0.1	0.000229	0.000196
Somma IPA	A1 - I	0.1	0.000202	0.000152
As	A1 - II	1	0.000581	0.000532
Cr VI (vedi nota)	A1 - II	1	0.00254	0.00197
Co	A1 - II	1	0.000899	0.000884
Ni respirabile insolubile	A1 - II	1	0.000711	0.000761
Cd	B - I	0.2	0.000153	0.000119
Hg	B - I	0.2	0.000342	0.000283
Tl	B - I	0.2	0.00253	0.00146
Se	B - II	2	0.0182	0.0157
Te	B - II	2	0.000153	0.000119
Ni in forma di polvere	B - II	2	0.013	0.0134
Sb	B - III	10	0.000226	0.000208
Cr III (vedi nota)	B - III	10	0.00254	0.00197
Mn	B - III	10	0.0121	0.0101
Pd	B - III	10	0.0000764	0.0000595
Pb	B - III	10	0.00412	0.0025
Pt	B - III	10	0.0000764	0.0000595
Cu	B - III	10	0.00115	0.00108
Rh	B - III	10	0.0000764	0.0000595
Sn	B - III	10	0.000331	0.000273
V	B - III	10	0.00734	0.00714

Somma composti Tab. A1 - I	0.1	0.000431	0.000348
Somma composti Tab. A1 - II	1	0.00473	0.00415
Somma composti Tab. A1 - I+II	1	0.00516	0.0045
Somma composti Tab. B - I	0.2	0.00303	0.00186
Somma composti Tab. B - II	2	0.0314	0.0292
Somma composti Tab. B - III	10	0.028	0.0234
Somma composti Tab. B - I+II	2	0.0344	0.0311
Somma composti Tab. B - I+II+III	10	0.0624	0.0545

*Nota: Il valore del Cromo è riferito al totale, pertanto rappresenta una stima per eccesso sia della frazione esavalente che di quella trivalente*

## 5 CONCLUSIONI

I risultati delle prove eseguite confermano il pieno rispetto dei valori limite di emissione in atmosfera per l' Unità Termoelettrica 2 della Centrale di Montalto di Castro.

**Cliente** ENEL S.p.A.

**Oggetto** Centrale Montalto di Castro Gr. 1 – Caratterizzazione emissioni aerodisperse.  
Anno 2007 - Rapporto di SINTESI

**Ordine** AQ 6000010956 – Attingimento Nr. 4000165105 del 27.11.2007  
(AG07GIM026)

**Note** Rev 0

La parziale riproduzione di questo documento è permessa solo con l'autorizzazione scritta del CESI.

**N. pagine** 9 **N. pagine fuori testo** 0

**Data** 29.01.2008

**Elaborato** Cesarina Terni (CESI LAC), Stefano Filippini (CESI GIM)

**Verificato** Maurizio Sala (CESI GIM)

**Approvato** Antonio Fiore (CESI AMB)

## *Indice*

<b>1</b>	<b>PREMESSA E SCOPI .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>QUADRO NORMATIVO DI RIFERIMENTO .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>PIANO SPERIMENTALE .....</b>	<b>4</b>
3.1	Prove eseguite.....	4
3.2	Modalità di campionamento e analisi.....	4
3.2.1	Metalli .....	4
3.2.2	Nichel respirabile ed insolubile .....	5
3.2.3	IPA .....	6
3.2.4	Ammoniaca, alogenuri e SOV.....	6
<b>4</b>	<b>RISULTATI.....</b>	<b>7</b>
4.1	Metalli e Nichel respirabile ed insolubile.....	7
4.2	IPA (idrocarburi policiclici aromatici) .....	8
4.3	Alogenuri (HF, HCl, HBr) .....	8
4.4	Ammoniaca .....	8
4.5	SOV (sostanze organiche volatili).....	8
4.6	Sommatorie .....	9
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>9</b>



## STORIA DELLE REVISIONI

Numero revisione	Data	Protocollo	Lista delle modifiche e/o dei paragrafi modificati
0	29.01.2008	A8002393	Prima emissione

## 1 PREMESSA E SCOPI

ENEL ha incaricato CESI per l'esecuzione delle attività di caratterizzazione delle emissioni aerodisperse al gruppo 1 della centrale termoelettrica di Montalto di Castro. Le attività su impianto sono iniziate il 07.11.2007. Durante il periodo di misura l'Unità termoelettrica è stata condotta secondo il normale programma di esercizio che è stato definito in accordo a quanto richiesto dal GRTN. La caldaia era alimentata con olio combustibile.

Nel seguito viene descritto il piano sperimentale e vengono presentati i risultati delle prove eseguite.

## 2 QUADRO NORMATIVO DI RIFERIMENTO

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 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"
- Rapporti ISTISAN 04/15 "Trattamento dei dati inferiori al limite di rilevabilità nel calcolo dei risultati analitici"
- Decreto MICA 13/03/1992 di autorizzazione all'esercizio della centrale termoelettrica di Montalto di Castro.

Il decreto MICA 13/03/1992 di autorizzazione all'esercizio della centrale termoelettrica di Montalto di Castro fissa per ogni sezione termoelettrica i seguenti limiti alle emissioni:

Inquinante	Concentrazioni espresse in mg/Nm <sup>3</sup> riferite a gas secchi con eccesso di O <sub>2</sub> del 3%	
	Combustibile	
	OC	GN
SO <sub>2</sub>	400	35
NO <sub>x</sub>	100	100
CO	100	100
Polveri	50	5
Ammoniaca	50	50
Acido cloridrico	80	80
Sostanze organiche volatili espresse come carbonio totale	100	100

Tali valori, nel cui computo sono da escludere le fasi di avviamento e di arresto, sono da intendersi come valori medi riferiti ad ogni periodo di 48 ore di normale funzionamento (al di sopra del minimo tecnico) per SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e polveri, mentre per quanto riguarda il CO il decreto di autorizzazione all'esercizio della centrale prevede un limite medio giornaliero pari a 100 e nella singola ora di normale funzionamento un valore pari a 125 mg/Nm<sup>3</sup>.

### 3 PIANO SPERIMENTALE

#### 3.1 PROVE ESEGUITE

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

- Metalli: As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Te, Tl, V
- Nichel nella forma respirabile ed insolubile
- IPA (idrocarburi policiclici aromatici)
- Alogenuri (HCl, HF, HBr)
- Ammoniaca
- SOV (sostanze organiche volatili)

Per ciascun composto o classe di composti sono state eseguite due prove (due campionamenti e analisi).

Il prelievo e l'analisi dei fumi al fine della determinazione delle concentrazioni degli inquinanti convenzionali: biossido di zolfo (SO<sub>2</sub>), ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>), monossido di carbonio (CO), particolato, oltre che dell'ossigeno (O<sub>2</sub>) necessario alla loro normalizzazione, sono invece effettuati in continuo dal Sistema di Misura delle Emissioni (SME) in dotazione alla Centrale, realizzato e tarato in conformità a quanto previsto nel DM 21.12.95 "Disciplina dei metodi di controllo delle emissioni in atmosfera dagli impianti industriali" e a quanto previsto ai punti 3 e 4 dell'Allegato VI alla Parte Quinta del DLgs 3 aprile 2006 n°152.

#### 3.2 MODALITÀ DI CAMPIONAMENTO E ANALISI

##### 3.2.1 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 sufficiente 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).

### **3.2.2 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 ( $D_{ae}$ ) 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).

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

### 3.2.4 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 e nelle tabelle che seguono ove tale caso si presenti sono già riportati come metà del limite di rilevabilità.

Per i metalli, il nichel respirabile e insolubile e gli IPA il confronto con i limiti è evidenziato nella tabella Sommatoria.

### 4.1 METALLI E NICHEL RESPIRABILE ED INSOLUBILE

<i>Identificativo Prova</i> <i>Data Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>
	8-nov-07	8-nov-07
<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>
As	0.000691	0.000717
Be	0.000241	0.000249
Cd	0.000147	0.000166
Co	0.00168	0.00158
Cr	0.00517	0.0169
Cu	0.0132	0.0131
Hg	0.000391	0.00037
Mn	0.0144	0.0145
Ni	0.033	0.0413
Pb	0.00483	0.0157
Pd	0.0000791	0.0000915
Pt	0.0000733	0.0000831
Rh	0.0000733	0.0000831
Sb	0.000829	0.000776
Se	0.0272	0.061
Sn	0.00032	0.000351
Te	0.000147	0.000166
Tl	0.00299	0.00953
V	0.00871	0.00878

Ni in forma di polvere	0.0209	0.0137
------------------------	--------	--------

<i>Identificativo Prova</i> <i>Data Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>
	8-nov-07	8-nov-07
<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>
Ni respirabile insolubile	0.000233	0.000486

#### 4.2 IPA (IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI)

<i>Identificativo Prova</i> <i>Data Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>
	7-nov-07	7-nov-07
<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	0.0000112	0.00000772
Dibenzo(a,h)Antracene	0.000028	0.0000193
Benzo(a)Antracene	0.0000056	0.00000386
Benzo(b+J)Fluorantene	0.0000298	0.0000175
Benzo(k)Fluorantene	0.0000056	0.00000386
Dibenzo(a,h)Acridina	0.000028	0.0000193
Dibenzo(a,J)Acridina	0.000028	0.0000193
Dibenzo(a,l)pirene	0.000028	0.0000193
Dibenzo(a,e)pirene	0.000028	0.0000193
Dibenzo(a,i)pirene	0.000028	0.0000193
Dibenzo(a,h)pirene	0.000028	0.0000193
5-Nitroacenaftene	0.0000112	0.00000772
2-Nitronaftalene	0.0000112	0.00000772
Indenof[1,2,3-cd]pirene	0.000347	0.000171
<b>Somma IPA DM</b>	<b>0.000618</b>	<b>0.000354</b>

#### 4.3 ALOGENURI (HF, HCL, HBR)

<i>Identificativo Prova</i> <i>Data Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>	<b>Limiti</b>
	7-nov-07	8-nov-07	
<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>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% O<sub>2</sub></b>
HF	0.043	0.0475	5
HCl	0.256	0.36	80
HBr	0.0414	0.0457	5

#### 4.4 AMMONIACA

<i>Identificativo Prova</i> <i>Data Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>	<b>Limite</b>
	7-nov-07	8-nov-07	
<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>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% O<sub>2</sub></b>
NH <sub>3</sub>	0.127	0.239	50

#### 4.5 SOV (SOSTANZE ORGANICHE VOLATILI)

<i>Identificativo Prova</i> <i>Data Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>	<b>Limite</b>
	7-nov-07	7-nov-07	
<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>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% di O<sub>2</sub></b>
SOV	1.74	0.659	100

#### 4.6 SOMMATORIE

Composto	Tabella - Classe	Limite	Prova 1	Prova 2
		mg/Nm <sup>3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>
Be	A1 - I	0.1	0.000241	0.000249
Somma IPA	A1 - I	0.1	0.000618	0.000354
As	A1 - II	1	0.000691	0.000717
Cr VI (vedi nota)	A1 - II	1	0.00517	0.0169
Co	A1 - II	1	0.00168	0.00158
Ni respirabile insolubile	A1 - II	1	0.000233	0.000486
Cd	B - I	0.2	0.000147	0.000166
Hg	B - I	0.2	0.000391	0.00037
Tl	B - I	0.2	0.00299	0.00953
Se	B - II	2	0.0272	0.061
Te	B - II	2	0.000147	0.000166
Ni in forma di polvere	B - II	2	0.0209	0.0137
Sb	B - III	10	0.000829	0.000776
Cr III (vedi nota)	B - III	10	0.00517	0.0169
Mn	B - III	10	0.0144	0.0145
Pd	B - III	10	0.0000791	0.0000915
Pb	B - III	10	0.00483	0.0157
Pt	B - III	10	0.0000733	0.0000831
Cu	B - III	10	0.0132	0.0131
Rh	B - III	10	0.0000733	0.0000831
Sn	B - III	10	0.00032	0.000351
V	B - III	10	0.00871	0.00878

Somma composti Tab. A1 - I	0.1	0.000859	0.000603
Somma composti Tab. A1 - II	1	0.00777	0.0197
Somma composti Tab. A1 - I+II	1	0.00863	0.0203
Somma composti Tab. B - I	0.2	0.00353	0.0101
Somma composti Tab. B - II	2	0.0482	0.0749
Somma composti Tab. B - III	10	0.0477	0.0704
Somma composti Tab. B - I+II	2	0.0517	0.085
Somma composti Tab. B - I+II+III	10	0.0994	0.155

*Nota: Il valore del Cromo è riferito al totale, pertanto rappresenta una stima per eccesso sia della frazione esavalente che di quella trivalente*

#### 5 CONCLUSIONI

I risultati delle prove eseguite confermano il pieno rispetto dei valori limite di emissione in atmosfera per l' Unità Termoelettrica 1 della Centrale di Montalto di Castro.

**Cliente** ENEL S.p.A.

**Oggetto** Centrale Montalto di Castro Gr. 3 – Caratterizzazione emissioni aerodisperse.  
Anno 2007 - Rapporto di SINTESI

**Ordine** AQ 6000010956 – Attingimento Nr. 4000165105 del 27.11.2007  
(AG07GIM026 – lettera di trasmissione n. A8009664)

**Note** **Rev 0**

PUBBLICATO A8008566 (PAD - 1035909)

La parziale riproduzione di questo documento è permessa solo con l'autorizzazione scritta del CESI.

**N. pagine** 10 **N. pagine fuori testo** 0

**Data** 20.03.2008

**Elaborato** LAC - Terni Cesarina, GIM - Filippini Stefano  
A8008566 3746 ALIT A8008566 554984 ALIT

**Verificato** GIM - Sala Maurizio  
A8008566 3741 VER

**Approvato** AMB - Il Responsabile - Fiore Antonio  
A8008566 3743 APP

Mod. RISM v. 02



## *Indice*

<b>1</b>	<b>PREMESSA E SCOPI .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>QUADRO NORMATIVO DI RIFERIMENTO .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>PIANO SPERIMENTALE .....</b>	<b>5</b>
3.1	Prove eseguite.....	5
3.2	Modalità di campionamento e analisi.....	5
3.2.1	Metalli .....	5
3.2.2	Nichel respirabile ed insolubile .....	6
3.2.3	IPA .....	6
3.2.4	Ammoniaca, alogenuri e SOV.....	7
<b>4</b>	<b>RISULTATI.....</b>	<b>8</b>
4.1	Metalli e Nichel respirabile ed insolubile.....	8
4.2	IPA (idrocarburi policiclici aromatici) .....	9
4.3	Alogenuri (HF, HCl, HBr) .....	9
4.4	Ammoniaca .....	9
4.5	SOV (sostanze organiche volatili).....	9
4.6	Sommatorie .....	10
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>10</b>

## STORIA DELLE REVISIONI

Numero revisione	Data	Protocollo	Lista delle modifiche e/o dei paragrafi modificati
0	20.03.2008	A8008566	Prima emissione

## 1 PREMESSA E SCOPI

ENEL ha incaricato CESI per l'esecuzione delle attività di caratterizzazione delle emissioni aerodisperse al gruppo 3 della centrale termoelettrica di Montalto di Castro. Le attività su impianto sono iniziate il 04.12.2007. Durante il periodo di misura l'Unità termoelettrica è stata condotta secondo il normale programma di esercizio che è stato definito in accordo a quanto richiesto dal GRTN. La caldaia era alimentata con olio combustibile.

Nel seguito viene descritto il piano sperimentale e vengono presentati i risultati delle prove eseguite.

## 2 QUADRO NORMATIVO DI RIFERIMENTO

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 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"
- Rapporti ISTISAN 04/15 "Trattamento dei dati inferiori al limite di rilevabilità nel calcolo dei risultati analitici"
- Decreto MICA 13/03/1992 di autorizzazione all'esercizio della centrale termoelettrica di Montalto di Castro.

Il decreto MICA 13/03/1992 di autorizzazione all'esercizio della centrale termoelettrica di Montalto di Castro fissa per ogni sezione termoelettrica i seguenti limiti alle emissioni:

Inquinante	Concentrazioni espresse in mg/Nm <sup>3</sup> riferite a gas secchi con eccesso di O <sub>2</sub> del 3%	
	Combustibile	
	OC	GN
SO <sub>2</sub>	400	35
NO <sub>x</sub>	100	100
CO	100	100
Polveri	50	5
Ammoniaca	50	50
Acido cloridrico	80	80
Sostanze organiche volatili espresse come carbonio totale	100	100

Tali valori, nel cui computo sono da escludere le fasi di avviamento e di arresto, sono da intendersi come valori medi riferiti ad ogni periodo di 48 ore di normale funzionamento (al di sopra del minimo tecnico) per SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e polveri, mentre per quanto riguarda il CO il decreto di autorizzazione all'esercizio della centrale prevede un limite medio giornaliero pari a 100 e nella singola ora di normale funzionamento un valore pari a 125 mg/Nm<sup>3</sup>.

### 3 PIANO SPERIMENTALE

#### 3.1 PROVE ESEGUITE

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

- Metalli: As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Te, Tl, V
- Nichel nella forma respirabile ed insolubile
- IPA (idrocarburi policiclici aromatici)
- Alogenuri (HCl, HF, HBr)
- Ammoniaca
- SOV (sostanze organiche volatili)

Per ciascun composto o classe di composti sono state eseguite due prove (due campionamenti e analisi).

Il prelievo e l'analisi dei fumi al fine della determinazione delle concentrazioni degli inquinanti convenzionali: biossido di zolfo (SO<sub>2</sub>), ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>), monossido di carbonio (CO), particolato, oltre che dell'ossigeno (O<sub>2</sub>) necessario alla loro normalizzazione, sono invece effettuati in continuo dal Sistema di Misura delle Emissioni (SME) in dotazione alla Centrale, realizzato e tarato in conformità a quanto previsto nel DM 21.12.95 "Disciplina dei metodi di controllo delle emissioni in atmosfera dagli impianti industriali" e a quanto previsto ai punti 3 e 4 dell'Allegato VI alla Parte Quinta del DLgs 3 aprile 2006 n°152.

#### 3.2 MODALITÀ DI CAMPIONAMENTO E ANALISI

##### 3.2.1 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 sufficiente 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).

### 3.2.2 *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 ( $D_{ae}$ ) 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).

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

#### **3.2.4 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 e nelle tabelle che seguono ove tale caso si presenti sono già riportati come metà del limite di rilevabilità.

Per i metalli, il nichel respirabile e insolubile e gli IPA il confronto con i limiti è evidenziato nella tabella Sommatoria.

### 4.1 METALLI E NICHEL RESPIRABILE ED INSOLUBILE

<i>Identificativo Prova</i> <i>Data Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>
	5-dic-07	5-dic-07
<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>
As	0.00177	0.0008
Be	0.000245	0.000142
Cd	0.000362	0.000213
Co	0.00335	0.00234
Cr	0.0184	0.0108
Cu	0.00812	0.00295
Hg	0.000932	0.000545
Mn	0.0795	0.0398
Ni	0.0713	0.053
Pb	0.00455	0.0289
Pd	0.000117	0.0000696
Pt	0.000543	0.00032
Rh	0.000181	0.000107
Sb	0.00121	0.000859
Se	0.00728	0.00665
Sn	0.00131	0.000534
Te	0.000724	0.000427
Tl	0.00269	0.0183
V	0.037	0.0287

Ni in forma di polvere	0.0487	0.0361
------------------------	--------	--------

<i>Identificativo Prova</i> <i>Data Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>
	6-dic-07	6-dic-07
<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>
Ni respirabile insolubile	0.000263	0.000203

#### 4.2 IPA (IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI)

<i>Identificativo Prova</i> <i>Data Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>
	6-dic-07	6-dic-07
<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	0.0000181	0.00000577
Dibenzo(a,h)Antracene	0.0000145	0.0000144
Benzo(a)Antracene	0.0000029	0.00000288
Benzo(b+J)Fluorantene	0.0000029	0.00000288
Benzo(k)Fluorantene	0.0000029	0.00000288
Dibenzo(a,h)Acridina	0.0000145	0.0000144
Dibenzo(a,J)Acridina	0.0000145	0.0000144
Dibenzo(a,l)pirene	0.0000145	0.0000144
Dibenzo(a,e)pirene	0.0000145	0.0000144
Dibenzo(a,i)pirene	0.0000145	0.0000144
Dibenzo(a,h)pirene	0.0000145	0.0000144
5-Nitroacenaftene	0.00000581	0.00000577
2-Nitronaftalene	0.00000581	0.00000577
Indeno[1,2,3-cd]pirene	0.0000029	0.00000288
<b>Somma IPA</b>	<b>0.000143</b>	<b>0.00013</b>

#### 4.3 ALOGENURI (HF, HCL, HBR)

<i>Identificativo Prova</i> <i>Data Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>	<b>Limite</b>
	5-dic-07	6-dic-07	
<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>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% O<sub>2</sub></b>
HF	0.0624	0.06	5
HCl	0.135	0.124	80
HBr	0.03	0.0288	5

#### 4.4 AMMONIACA

<i>Identificativo Prova</i> <i>Data Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>	<b>Limite</b>
	5-dic-07	6-dic-07	
<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>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% O<sub>2</sub></b>
NH <sub>3</sub>	0.23	0.466	50

#### 4.5 SOV (SOSTANZE ORGANICHE VOLATILI)

<i>Identificativo Prova</i> <i>Data Prova</i>	<b>Prova 1</b>	<b>Prova 2</b>	<b>Limite</b>
	5-dic-07	5-dic-07	
<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>	<b>mg/Nm<sup>3</sup> 3% di O<sub>2</sub></b>
SOV	0.762	0.583	100



#### 4.6 SOMMATORIE

Composto	Tabella - Classe	Limite	Prova 1	Prova 2
		mg/Nm <sup>3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>
Be	A1 - I	0.1	0.000245	0.000142
Somma IPA	A1 - I	0.1	0.000143	0.00013
As	A1 - II	1	0.00177	0.0008
Cr VI (vedi nota)	A1 - II	1	0.0184	0.0108
Co	A1 - II	1	0.00335	0.00234
Ni respirabile insolubile	A1 - II	1	0.000263	0.000203
Cd	B - I	0.2	0.000362	0.000213
Hg	B - I	0.2	0.000932	0.000545
Tl	B - I	0.2	0.00269	0.0183
Se	B - II	2	0.00728	0.00665
Te	B - II	2	0.000724	0.000427
Ni in forma di polvere	B - II	2	0.0487	0.0361
Sb	B - III	10	0.00121	0.000859
Cr III (vedi nota)	B - III	10	0.0184	0.0108
Mn	B - III	10	0.0795	0.0398
Pd	B - III	10	0.000117	0.0000696
Pb	B - III	10	0.00455	0.0289
Pt	B - III	10	0.000543	0.00032
Cu	B - III	10	0.00812	0.00295
Rh	B - III	10	0.000181	0.000107
Sn	B - III	10	0.00131	0.000534
V	B - III	10	0.037	0.0287

Somma composti Tab. A1 - I	0.1	0.000388	0.000272
Somma composti Tab. A1 - II	1	0.0238	0.0141
Somma composti Tab. A1 - I+II	1	0.0242	0.0144
Somma composti Tab. B - I	0.2	0.00398	0.0191
Somma composti Tab. B - II	2	0.0567	0.0432
Somma composti Tab. B - III	10	0.151	0.113
Somma composti Tab. B - I+II	2	0.0607	0.0623
Somma composti Tab. B - I+II+III	10	0.212	0.175

*Nota: Il valore del Cromo è riferito al totale, pertanto rappresenta una stima per eccesso sia della frazione esavalente che di quella trivalente*

## 5 CONCLUSIONI

I risultati delle prove eseguite confermano il pieno rispetto dei valori limite di emissione in atmosfera per l' Unità Termoelettrica 3-della Centrale di Montalto di Castro.