

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

**Oggetto** Centrale di Piombino Gr. 4 – Caratterizzazione emissioni aerodisperse anno 2006  
Rapporto di SINTESI

**Ordine** AQ 6000010956 – Attingimento Nr. 4000125915 del 13.09.2006

**Note** L47965P

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

**N. pagine** 8                      **N. pagine fuori testo** 0

**Data** 22.12.2006

**Elaborato** BU AMB – Cesarina Terni

**Verificato** BU AMB – Marcello Rusconi

**Approvato** BU AMB – Davide Sanavio

*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>3</b> |
| 3.1      | Prove eseguite.....                             | 3        |
| 3.2      | Modalità di campionamento e analisi.....        | 4        |
| 3.2.1    | Metalli .....                                   | 4        |
| 3.2.2    | Nichel respirabile ed insolubile.....           | 4        |
| 3.2.3    | IPA .....                                       | 5        |
| 3.2.4    | Ammoniaca, alogenuri e SOV.....                 | 5        |
| <b>4</b> | <b>RISULTATI.....</b>                           | <b>6</b> |
| 4.1      | Metalli e Nickel 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        |
| 4.6      | Sommatorie .....                                | 8        |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSIONI .....</b>                        | <b>8</b> |

## STORIA DELLE REVISIONI

| Numero revisione | Data       | Protocollo | Lista delle modifiche e/o dei paragrafi modificati |
|------------------|------------|------------|----------------------------------------------------|
| 0                | 22.12.2006 | A6035768   | 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 Piombino. Le attività su impianto sono iniziate il 17.07.2006. 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".

## 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 ( $O_2$ ) 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 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>           | 19-lug-06                                 | 19-lug-06                                 |
| <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                          | 0.000746                                  | 0.000719                                  |
| Be                          | 0.0000567                                 | 0.0000659                                 |
| Cd                          | 0.000145                                  | 0.000088                                  |
| Co                          | 0.00178                                   | 0.00132                                   |
| Cr                          | 0.00634                                   | 0.00452                                   |
| Cu                          | 0.0211                                    | 0.00552                                   |
| Hg                          | 0.000372                                  | 0.000331                                  |
| Mn                          | 0.367                                     | 0.0253                                    |
| Ni                          | 0.119                                     | 0.1                                       |
| Pb                          | 0.0414                                    | 0.00687                                   |
| Pd                          | 0.0000567                                 | 0.0000659                                 |
| Pt                          | 0.0000567                                 | 0.0000659                                 |
| Rh                          | 0.000104                                  | 0.0000659                                 |
| Sb                          | 0.000424                                  | 0.000293                                  |
| Se                          | 0.00687                                   | 0.0108                                    |
| Sn                          | 0.00114                                   | 0.000659                                  |
| Te                          | 0.0000567                                 | 0.00018                                   |
| Tl                          | 0.0000567                                 | 0.0000659                                 |
| V                           | 0.0764                                    | 0.0588                                    |

|                        |        |        |
|------------------------|--------|--------|
| Ni in forma di polvere | 0.0567 | 0.0442 |
|------------------------|--------|--------|

| <i>Identificativo Prova</i> | <b>Prova 1</b>                            | <b>Prova 2</b>                            |
|-----------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| <i>Data Prova</i>           | 20-lug-06                                 | 20-lug-06                                 |
| <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   | 0.00173                                   | 0.00209                                   |

## 4.2 IPA (IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI)

| <i>Identificativo Prova</i> | <b>Prova 1</b>                            | <b>Prova 2</b>                            |
|-----------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| <i>Data Prova</i>           | 18-lug-06                                 | 18-lug-06                                 |
| <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              | 0.00000599                                | 0.00000522                                |
| Dibenzo(a,h)Antracene       | 0.000015                                  | 0.0000131                                 |
| Benzo(a)Antracene           | 0.0000569                                 | 0.00000784                                |
| Benzo(b+J)Fluorantene       | 0.00000299                                | 0.00000261                                |
| Benzo(k)Fluorantene         | 0.00000299                                | 0.00000261                                |
| Dibenzo(a,h)Acridina        | 0.000015                                  | 0.0000131                                 |
| Dibenzo(a,J)Acridina        | 0.000015                                  | 0.0000131                                 |
| Dibenzo(a,l)pirene          | 0.000015                                  | 0.0000131                                 |
| Dibenzo(a,e)pirene          | 0.000015                                  | 0.0000131                                 |
| Dibenzo(a,i)pirene          | 0.000015                                  | 0.0000131                                 |
| Dibenzo(a,h)pirene          | 0.000015                                  | 0.0000131                                 |
| 5-Nitroacenaftene           | 0.00000599                                | 0.00000522                                |
| 2-Nitronaftalene            | 0.00000599                                | 0.00000522                                |
| Indeno[1,2,3-cd]pirene      | 0.00000299                                | 0.00000261                                |
| <b>Somma IPA</b>            | 0.000189                                  | 0.000123                                  |

## 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>           | 19-lug-06                                 | 19-lug-06                                 |                                           |
| <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                          | 0.0759                                    | 0.0338                                    | 5                                         |
| HCl                         | 1.26                                      | 1.08                                      | 100                                       |
| HBr                         | 0.0319                                    | 0.0325                                    | 5                                         |

## 4.4 AMMONIACA

| <i>Identificativo Prova</i> | <b>Prova 1</b>                            | <b>Prova 2</b>                            | <b>Limite</b>                             |
|-----------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| <i>Data Prova</i>           | 19-lug-06                                 | 19-lug-06                                 |                                           |
| <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>             | 0.0301                                    | 0.029                                     | 100                                       |

## 4.5 SOV (SOSTANZE ORGANICHE VOLATILI)

| <i>Data Prova</i>       | 20-lug-06                                 | <b>Limite</b>                             |
|-------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| <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> |
| SOV espresse come C tot | 3.85                                      | 300                                       |

## 4.6 SOMMATORIE

| Composto                  | Tabella - Classe | Limite             | Prova A            | Prova B            |
|---------------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|                           |                  | mg/Nm <sup>3</sup> | mg/Nm <sup>3</sup> | mg/Nm <sup>3</sup> |
| Be                        | A1 - I           | 0.1                | 0.0000567          | 0.0000659          |
| Somma IPA                 | A1 - I           | 0.1                | 0.000189           | 0.000123           |
| As                        | A1 - II          | 1                  | 0.000746           | 0.000719           |
| Cr VI (vedi nota)         | A1 - II          | 1                  | 0.00634            | 0.00452            |
| Co                        | A1 - II          | 1                  | 0.00178            | 0.00132            |
| Ni respirabile insolubile | A1 - II          | 1                  | 0.00173            | 0.00209            |
| Cd                        | B - I            | 0.2                | 0.000145           | 0.000088           |
| Hg                        | B - I            | 0.2                | 0.000372           | 0.000331           |
| Tl                        | B - I            | 0.2                | 0.0000567          | 0.0000659          |
| Se                        | B - II           | 2                  | 0.00687            | 0.0108             |
| Te                        | B - II           | 2                  | 0.0000567          | 0.00018            |
| Ni in forma di polvere    | B - II           | 2                  | 0.0567             | 0.0442             |
| Sb                        | B - III          | 10                 | 0.000424           | 0.000293           |
| Cr III (vedi nota)        | B - III          | 10                 | 0.00634            | 0.00452            |
| Mn                        | B - III          | 10                 | 0.367              | 0.0253             |
| Pd                        | B - III          | 10                 | 0.0000567          | 0.0000659          |
| Pb                        | B - III          | 10                 | 0.0414             | 0.00687            |
| Pt                        | B - III          | 10                 | 0.0000567          | 0.0000659          |
| Cu                        | B - III          | 10                 | 0.0211             | 0.00552            |
| Rh                        | B - III          | 10                 | 0.000104           | 0.0000659          |
| Sn                        | B - III          | 10                 | 0.00114            | 0.000659           |
| V                         | B - III          | 10                 | 0.0764             | 0.0588             |

|                                  |     |          |          |
|----------------------------------|-----|----------|----------|
| Somma composti Tab. A1 - I       | 0.1 | 0.000246 | 0.000189 |
| Somma composti Tab. A1 - II      | 1   | 0.0106   | 0.00865  |
| Somma composti Tab. A1 - I+II    | 1   | 0.0108   | 0.00884  |
| Somma composti Tab. B - I        | 0.2 | 0.000574 | 0.000485 |
| Somma composti Tab. B - II       | 2   | 0.0636   | 0.0552   |
| Somma composti Tab. B - III      | 10  | 0.514    | 0.102    |
| Somma composti Tab. B - I+II     | 2   | 0.0642   | 0.0557   |
| Somma composti Tab. B - I+II+III | 10  | 0.578    | 0.158    |

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 4 della centrale di Piombino.