

RAPPORTO

USO RISERVATO APPROVATO B6010324

Cliente ENEL Produzione S.p.A.

Oggetto Verifiche degli analizzatori di CO e NO_x del Sistema di Misura Emissioni del gruppo turbogas 63 della centrale "Ettore Majorana" di Termini Imerese, ai sensi della norma UNI EN 14181:2015 – Procedura AST

Ordine Accordo Quadro n. 8400101944

Note Rev. 0 (AG16EMS014 – Lettera n. B6015956)

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

N. pagine 20 **N. pagine fuori testo** 26

Data 10/05/2016

Elaborato EMS - Ferrara Irene
B6010324 2041855 AUT

Verificato EMS - Sala Maurizio
B6010324 3741 VER

Approvato EMS - Ferrara Irene (Project Manager)
B6010324 2041855 APP

CESI S.p.A.

Via Rubattino 54
I-20134 Milano - Italy
Tel: +39 02 21251
Fax: +39 02 21255440
e-mail: info@cesi.it
www.cesi.it

Capitale sociale € 8.550.000 interamente versato
C.F. e numero iscrizione Reg. Imprese di Milano 00793580150
P.I. IT00793580150
N. R.E.A. 429222

© Copyright 2016 by CESI. All rights reserved

Indice

1	OGGETTO E SCOPO	3
2	DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO.....	3
2.1	Limiti di emissione	4
3	DESCRIZIONE DEL SISTEMA DI MISURA EMISSIONI (AMS)	4
4	DESCRIZIONE DELLE VERIFICHE EFFETTUATE	5
4.1	Introduzione	5
4.2	Test preliminari alla AST	5
4.3	Prova di assicurazione qualità AST	5
4.4	Calcolo dell'Indice di Accuratezza Relativo (I_{AR})	8
5	RISULTATI.....	9
5.1	Definizione degli "Outliers"	9
5.1.1	Test definito dalla Environment Agency.....	9
5.2	Prova di assicurazione qualità AST	12
5.2.1	Analizzatore CO	12
5.2.2	Analizzatore NO _x	14
5.3	Calcolo dell'Indice di Accuratezza Relativo (I_{AR})	16
5.3.1	Analizzatore CO	16
5.3.2	Analizzatore NO _x	17
5.3.3	Analizzatore O ₂	17
5.4	Verifica della rappresentatività della sezione di misura.....	18
6	CONCLUSIONI.....	19
7	DOCUMENTI DI RIFERIMENTO.....	20

ALLEGATI AL RAPPORTO

–	Certificato TUV analizzatori Siemens Oxymat/Ultramat	3 pagg.
–	Certificato mCERTS analizzatori Siemens Oxymat/Ultramat	9 pagg.
–	Certificato di accreditamento ACCREDIA	2 pagg.
–	Elenco delle prove in accreditamento ACCREDIA – sede PC	3 pagg.
–	Rapporti verifiche di linearità analizzatori	8 pagg.

Il presente rapporto tecnico è stato redatto con la collaborazione dell'Ing. Marco Casarola.

STORIA DELLE REVISIONI

Numero revisione	Data	Protocollo	Lista delle modifiche e/o dei paragrafi modificati
0	10/05/2016	B6010324	Prima emissione

1 OGGETTO E SCOPO

Il presente documento contiene i risultati delle verifiche effettuate sugli analizzatori di NO_x e CO installati nel Sistema di Misura Emissioni (AMS) del gruppo 63, attività della cui esecuzione ENEL Produzione S.p.A. ha incaricato CESI.

Come previsto nell'Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA) dell'impianto, le verifiche sono state eseguite secondo la procedura AST ai sensi della norma UNI EN 14181:2015.

I risultati delle misure con metodo di misura di riferimento (SRM) sono riportati sia all'interno del presente documento sia nel Rapporto di Prova, emesso sotto marchio ACCREDIA come richiesto dalla norma UNI EN 14181:2015, cui si rimanda per la descrizione completa dei metodi e per tutte le informazioni di dettaglio richieste dalle norme tecniche applicate.

Le prove sono state effettuate nei giorni 2, 3 e 4 febbraio e 2, 3 e 4 marzo 2016.

2 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO

Nelle tabelle seguenti sono descritti i dati generali dell'impianto e del punto di emissione oggetto di verifica.

DATI GENERALI DELL'IMPIANTO	
Ragione sociale:	ENEL Produzione S.p.A.
Impianto:	Impianto termoelettrico "Ettore Majorana" di Termini Imerese
Indirizzo:	Contrada Tonnarella – Zona industriale 90018 Termini Imerese (PA)
Processo produttivo:	Combustione gas naturale
Tipologia di prodotti:	Energia elettrica

DATI DEL PUNTO DI EMISSIONE	
Specifiche tecniche indicative del Punto di emissione	
Punto di emissione oggetto della verifica:	Camino 4 (punto di emissione del gruppo TI63)
Forma della sezione del condotto:	Circolare
Diametro interno del condotto:	6700 mm

DESCRIZIONE DEL PUNTO DI CAMPIONAMENTO	
Identificazione del punto di campionamento:	Camino 4
Accessibilità al punto di emissione oggetto della verifica:	Montacarichi, scale, piattaforma di lavoro

Forma del condotto:	Circolare
Diametro del condotto	6700 mm

2.1 Limiti di emissione

I limiti di emissione applicabili al gruppo turbogas 63, indicati nell'Autorizzazione Integrata Ambientale, sono riassunti nella tabella seguente.

Tali limiti si applicano durante le ore di normale funzionamento così come definite dall'Allegato II parte I paragrafo I p.to e) del D.Lgs. 152/2006.

Parametro	Limite [mg/Nm ³ @15% O ₂]	Base temporale
CO	30	Media oraria
NO _x (come NO ₂)	30	Media giornaliera
	40	Media oraria

3 DESCRIZIONE DEL SISTEMA DI MISURA EMISSIONI (AMS)

Nel presente capitolo sono descritte le caratteristiche principali degli analizzatori del Sistema di Misura Emissioni del gruppo 63 oggetto di verifica.

Modello	Costruttore	Gas misurato	Principio di misura	Fondo scala	n° matricola
Oxymat 6	Siemens	O ₂	Paramagnetismo	25 % _{vol.}	N1-U4-798
Ultramat 6E	Siemens	NO	NDIR	60 mg/Nm ³	N1-B7-324
Ultramat 6E	Siemens	CO	NDIR	45 mg/Nm ³	N1-B8-473

Tutti gli analizzatori del Sistema di Misura Emissioni sono provvisti di certificazione TUV e/o mCERTS. I certificati sono allegati al presente Rapporto.

4 DESCRIZIONE DELLE VERIFICHE EFFETTUATE

4.1 Introduzione

Nel presente capitolo vengono descritti gli aspetti procedurali della AST; la norma di riferimento è la UNI EN 14181:2015.

4.2 Test preliminari alla AST

La procedura AST prevede l'esecuzione di una prova funzionale preliminare descritta nell'Appendice A della norma UNI EN 14181:2015. L'esito della prova è riportato nella seguente tabella:

ATTIVITA'	ESITO	NOTE
Allineamento e pulizia (solo per AMS non estrattivi)	N.A.	Quando possibile, esame visivo di: <ul style="list-style-type: none"> - Verifica interna analizzatore - Pulizia componenti ottici - Alimentazione aria di scarico - Ostruzione dei componenti ottici
Sistema di campionamento (solo per AMS estrattivi)	Positivo	Esame visivo del sistema di campionamento
Documentazione e registrazioni	Positivo	Controllo dei seguenti documenti: <ul style="list-style-type: none"> - Manuali utente degli analizzatori - Manuale di descrizione del sistema di misura emissioni - Certificazioni TUV e/o mCERTS
Attitudine al servizio	Positivo	Controllo di: <ul style="list-style-type: none"> - Collocazione idonea della strumentazione - Presenza di bombole di zero e span - Presenza di fornitura delle parti di ricambio
Prova di tenuta (solo per AMS estrattivi)	Positivo	Verifica del flusso della strumentazione
Controllo di zero e span	Positivo	Esito della verifica di linearità riportato in allegato al presente rapporto
Linearità	Positivo	Esito della verifica di linearità riportato in allegato al presente rapporto
Interferenze	Positivo	Interferenze inferiori al 4% del fondo scala certificato
Deriva zero e span (audit)	Positivo	Ottenuta sulla base della QAL3
Tempo di risposta	Positivo	I tempi di risposta osservati sono risultati inferiori ai massimi valori ammessi nella certificazione QAL1 per questo tipo di strumenti, pari a 200 s
Efficienza convertitore NO ₂ → NO	98.4%	Esito positivo se superiore al 95%

4.3 Prova di assicurazione qualità AST

La prova di assicurazione qualità dei Sistemi di Misura Emissioni "AST" ("Annual Surveillance Test") è una procedura semplificata rispetto alla "QAL2", avente i seguenti scopi:

- verificare che gli analizzatori dei Sistemi di Misura Emissioni abbiano mantenuto le prestazioni precedentemente controllate mediante la procedura "QAL2";
- verificare che la funzione di taratura determinata con la precedente "QAL2" sia ancora valida;

- estendere il range di validità della curva di taratura (fino ad un valore massimo pari al 50% del valore limite di emissione), qualora l'esito della "AST" sia positivo e vengano misurati, durante l'esecuzione della procedura, dei valori di concentrazione al di fuori del range di validità della curva di taratura individuato dalla precedente "QAL2".

Le modalità di esecuzione sono descritte nel dettaglio nella norma tecnica UNI EN 14181:2015.

La procedura è stata applicata per valutare le prestazioni degli analizzatori di gas (NO_x, CO) installati nel Sistema di Misura delle Emissioni.

La sequenza di operazioni richieste per l'esecuzione della "AST" è schematizzata di seguito.

1. Misurazioni in parallelo con un Sistema di Misura di Riferimento. Deve essere eseguito un certo numero di misure, in parallelo agli analizzatori, con un metodo indipendente, campionando il gas in un punto il più vicino possibile a quello di prelievo del Sistema di Misura Emissioni. La norma richiede che siano eseguite almeno 5 misurazioni in parallelo valide. Oltre al parametro sottoposto a verifica, è necessario misurare, sia con strumentazione d'impianto sia con strumentazione di riferimento indipendente, tutti i parametri necessari per convertire ogni coppia di misurazioni (AMS e Sistema di Riferimento) in condizioni normalizzate, cioè nelle condizioni nelle quali sono espressi i limiti normativi. Nel caso specifico è stato necessario misurare unicamente il contenuto di O₂ nei fumi, mediante analizzatore automatico paramagnetico, in accordo alla UNI EN 14789:2006.

I Metodi di Misura di Riferimento utilizzati sono quelli indicati nella Comunicazione ISPRA n. 0018712 del 01/06/2011 e nel Piano di Monitoraggio e Controllo della centrale:

- UNI EN 14792:2006, per gli ossidi di azoto NO_x (analizzatore automatico a chemiluminescenza);
- UNI EN 15058:2006, per il monossido di carbonio CO (analizzatore automatico a tecnica NDIR – spettrometria a infrarossi non dispersiva).

I dati misurati dalla strumentazione di impianto sono stati acquisiti con un Sistema Acquisizione dati indipendente da quello d'impianto, utilizzando le uscite analogiche 4-20 mA di cui sono provvisti gli analizzatori del Sistema Misura Emissioni.

2. Valutazione dei dati. I risultati delle misurazioni ottenute con il Sistema di Misura di Riferimento devono essere convertiti nelle medesime condizioni (temperatura, pressione, umidità, contenuto di O₂) in cui sono espressi i limiti normativi. I risultati delle misurazioni fornite da ciascun analizzatore facente parte del Sistema di Misura delle Emissioni devono essere innanzitutto convertiti in valori calibrati mediante l'applicazione della relativa retta di taratura determinata con la precedente "QAL2"; i valori calibrati vanno poi convertiti nelle condizioni in cui sono espressi i limiti normativi, utilizzando i dati dei parametri accessori (temperatura, pressione, umidità, contenuto di O₂) rilevati con la strumentazione installata presso l'impianto.
3. Calcolo della variabilità. Utilizzando i risultati delle misure in parallelo viene calcolata la variabilità, cioè lo scarto tipo delle differenze delle misurazioni parallele tra il Sistema di Misura Emissioni e il Metodo di Misura di Riferimento. La variabilità deve essere calcolata sui valori tarati degli analizzatori del Sistema di Misura Emissioni: quindi, per ogni misurazione parallela, il valore misurato del Sistema di Misura Emissioni deve essere calcolato utilizzando la funzione di taratura. Inoltre, tali valori devono essere riferiti alle condizioni normalizzate.
4. Prova di variabilità. Serve per valutare l'idoneità dell'analizzatore sottoposto a verifica: la verifica è superata se la variabilità è inferiore all'incertezza massima

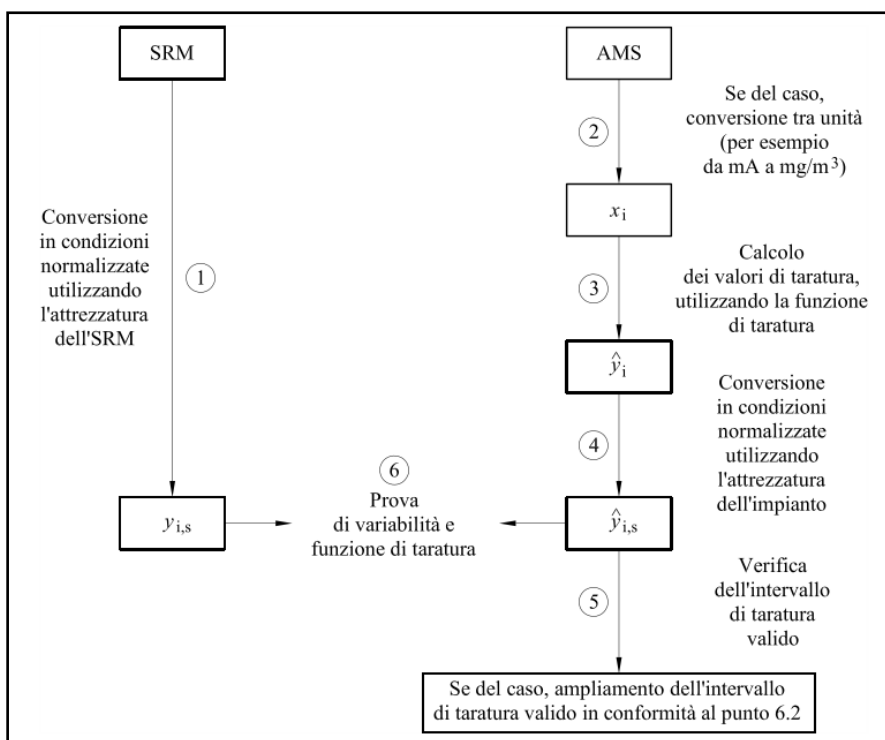
richiesta dalla normativa. È opportuno sottolineare che l'incertezza massima richiesta deve essere convertita, se necessario, in termini di scarto tipo assoluto prima di eseguire il test. I valori massimi di incertezza utilizzati per i test di variabilità di ciascun parametro, tratti dal D. Lgs. 152/2006 e s.m.i., Allegato II alla Parte Quinta, Parte II, Sez. 8, espressi come percentuale del valore limite di emissione e con un livello di confidenza del 95%, sono i seguenti:

- per l'ossido di azoto: 20%;
- per l'ossido di carbonio: 10%.

Per O_2 e gli altri parametri ausiliari non si applicano delle specifiche procedure QAL2 e AST e, pertanto, non viene neppure eseguito il test di variabilità: infatti i parametri ausiliari vengono utilizzati per la normalizzazione delle concentrazioni di CO e NO_x , pertanto si tiene conto di eventuali errori nella loro misura mediante i test di variabilità per CO e NO_x .

5. Verifica della validità della funzione di taratura. La funzione di questo test è di verificare se la curva di taratura dell'analizzatore utilizzata per convertire i valori degli analizzatori in valori calibrati è ancora valida. Le formule di calcolo da applicare per l'effettuazione del test sono descritte nella norma UNI EN 14181:2015.
6. Estensione del range di validità della funzione di taratura. Qualora l'esito dei due test (variabilità e validità della funzione di taratura) sia positivo e, inoltre, durante l'esecuzione della procedura "AST" siano stati rilevati dei valori di concentrazione al di fuori del range di validità della curva di taratura, in conformità alla norma UNI EN 14181:2015 (§6.5) è possibile proporre all'Autorità Competente l'estensione del range di validità della retta fino al massimo valore misurato più il 10% del suddetto valore (purché non si superi una concentrazione pari al 50% del valore limite di emissione applicabile).

Lo schema seguente riassume graficamente le fasi della procedura AST:



4.4 Calcolo dell'Indice di Accuratezza Relativo (I_{AR})

Con i dati utilizzati per l'esecuzione delle verifiche secondo la UNI EN 14181:2015 è stato calcolato anche l'Indice di Accuratezza Relativo per i parametri CO , NO_x e O_2 , in conformità alle indicazioni del §4.4 dell'Allegato VI alla Parte V del D.Lgs 152/06.

Per rendere il calcolo rappresentativo e compatibile con le modalità di gestione del Sistema di Misura Emissioni previste nel Piano di Monitoraggio e Controllo e nella norma UNI EN 14181:2015, non sono stati utilizzati i dati tal quali misurati dagli analizzatori dei Sistemi di Misura Emissioni, bensì quelli "tarati", ovvero convertiti mediante la retta di taratura determinata nella QAL2. Ciò è giustificato dal fatto che i Sistemi di Misura Emissioni della centrale prevedono l'inserimento nel software delle rette di taratura determinate per i vari parametri durante la QAL2, e quindi le misure d'impianto, registrate per calcolare le emissioni dell'impianto e verificare il rispetto dei limiti emissivi non sono più quelle misurate direttamente dagli analizzatori, bensì quelle convertite mediante le rette di taratura.

Per il parametro O_2 , non applicandosi alcuna retta di taratura, l'Indice di Accuratezza Relativo è stato invece determinato con i dati direttamente misurati dagli analizzatori¹.

A causa della formula matematica dell'Indice di Accuratezza Relativo, nel caso in cui le concentrazioni rilevate nell'effluente sono molto basse, cioè dello stesso ordine di grandezza della sensibilità strumentale o del metodo di riferimento, il calcolo di tale parametro non risulta significativo.

Come criterio generale, si è scelto di utilizzare, per la quantificazione dello I_{AR} , soltanto le coppie di valori medi orari nelle quali le concentrazioni direttamente misurate dagli analizzatori AMS sono risultate maggiori del 5% del fondo scala strumentale. In assenza di almeno tre coppie di dati (numero minimo richiesto dal D. Lgs. 152/2006) soddisfacenti tale criterio, il calcolo dello I_{AR} non è stato eseguito.

¹ Per il calcolo dell'Indice di Accuratezza Relativo del parametro O_2 sono stati utilizzati i valori registrati in parallelo alle misure di NO_x usate per l'applicazione della procedura AST su tale parametro.

5 RISULTATI

5.1 Definizione degli "Outliers"

5.1.1 Test definito dalla Environment Agency

Per identificare eventuali anomalie (che saranno escluse dalla procedura), i dati delle misure in parallelo di CO e NO_x sono stati valutati statisticamente tramite il metodo definito dalla *Environment Agency* – "Monitoring Quick Guide 14 RM-QG14".

Questo test si applica nel caso in cui i dati AMS e SRM siano espressi nella stessa unità di misura e consiste nel verificare che la differenza tra il valore AMS (x_i) e il valore SRM (y_i), per ciascuna coppia di dati, sia minore o uguale a due volte la deviazione standard delle differenze (S_{diff}).

$$|x_i - y_i| \leq 2 S_{diff}$$

In seguito all'esito del test statistico riportato nelle tabelle sottostanti, si sceglie l'utilizzo di quelle coppie di dati con la minore differenza $|x_i - y_i|$ e in numero necessario per l'esecuzione della procedura AST.

Di seguito si riporta l'esito del test statistico:

N. prova	Data	Ora		Valori CO AMS (x_i)	Valori CO SRM (y_i)	$ x_i - y_i $	Test
		Inizio	Fine	[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³]	
1	02/03/16	09:00:00	10:00:00	4.0	4.2	0.18	POSITIVO
2	02/03/16	10:00:00	11:00:00	2.9	3.1	0.19	POSITIVO
3	02/03/16	11:00:00	12:00:00	2.5	2.6	0.10	POSITIVO
4	02/03/16	12:00:00	13:00:00	2.6	2.8	0.20	POSITIVO
5	02/03/16	13:00:00	14:00:00	2.3	2.4	0.07	POSITIVO
6	02/03/16	14:00:00	15:00:00	2.5	2.0	0.46	POSITIVO
7	02/03/16	15:00:00	16:00:00	2.4	2.5	0.07	POSITIVO
8	02/03/16	16:00:00	17:00:00	1.1	1.3	0.15	POSITIVO
9	02/03/16	17:00:00	18:00:00	1.3	1.4	0.14	POSITIVO
10	02/03/16	18:00:00	19:00:00	9.9	12.7	2.79	NEGATIVO
11	02/03/16	19:00:00	20:00:00	3.6	3.8	0.24	POSITIVO
12	02/03/16	20:00:00	21:00:00	7.9	8.1	0.19	POSITIVO
13	02/03/16	21:00:00	22:00:00	4.5	4.7	0.22	POSITIVO
14	02/03/16	22:00:00	23:00:00	1.2	1.4	0.16	POSITIVO
15	02/03/16	23:00:00	00:00:00	1.8	2.0	0.20	POSITIVO
16	03/03/16	00:00:00	01:00:00	1.8	2.0	0.19	POSITIVO
17	03/03/16	01:00:00	02:00:00	2.6	2.9	0.25	POSITIVO
18	03/03/16	02:00:00	03:00:00	2.8	3.0	0.21	POSITIVO
19	03/03/16	03:00:00	04:00:00	2.7	3.0	0.30	POSITIVO
20	03/03/16	04:00:00	05:00:00	2.4	2.7	0.25	POSITIVO
21	03/03/16	05:00:00	06:00:00	2.0	2.3	0.25	POSITIVO
22	03/03/16	06:00:00	07:00:00	1.5	1.6	0.14	POSITIVO
23	03/03/16	07:00:00	08:00:00	2.1	2.3	0.19	POSITIVO
24	03/03/16	08:00:00	09:00:00	1.8	2.0	0.20	POSITIVO

Dev. Standard (S_{diff})	0.53
------------------------------	------

N. prova	Data	Ora		Valori NO _x AMS (x _i)	Valori NO _x SRM (y _i)	x _i - y _i	Test
		Inizio	Fine	[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³]	
1	02/03/16	9.00	10.00	8.6	9.6	1.02	NEGATIVO
2	02/03/16	10.00	11.00	8.7	9.7	1.03	NEGATIVO
3	02/03/16	11.00	12.00	8.8	9.7	0.94	NEGATIVO
4	02/03/16	12.00	13.00	8.9	9.9	0.98	NEGATIVO
5	02/03/16	13.00	14.00	8.9	9.9	1.02	NEGATIVO
6	02/03/16	14.00	15.00	9.2	7.7	1.52	NEGATIVO
7	02/03/16	15.00	16.00	9.6	9.8	0.16	POSITIVO
8	02/03/16	16.00	17.00	8.0	8.3	0.31	POSITIVO
9	02/03/16	17.00	18.00	8.4	9.3	0.86	NEGATIVO
10	02/03/16	18.00	19.00	9.6	10.8	1.20	NEGATIVO
11	02/03/16	19.00	20.00	8.2	9.3	1.06	NEGATIVO
12	02/03/16	20.00	21.00	9.2	10.2	1.04	NEGATIVO
13	02/03/16	21.00	22.00	8.9	9.9	1.03	NEGATIVO
14	02/03/16	22.00	23.00	7.8	8.7	0.90	NEGATIVO
15	02/03/16	23.00	0.00	9.2	10.1	0.86	NEGATIVO
16	03/03/16	0.00	1.00	8.6	9.5	0.86	NEGATIVO
17	03/03/16	1.00	2.00	9.0	9.9	0.86	NEGATIVO
18	03/03/16	2.00	3.00	8.9	9.8	0.86	NEGATIVO
19	03/03/16	3.00	4.00	8.8	9.6	0.77	NEGATIVO
20	03/03/16	4.00	5.00	9.0	9.8	0.78	NEGATIVO
21	03/03/16	5.00	6.00	9.2	10.0	0.82	NEGATIVO
22	03/03/16	6.00	7.00	9.1	10.0	0.86	NEGATIVO
23	03/03/16	7.00	8.00	9.3	10.2	0.86	NEGATIVO
24	03/03/16	8.00	9.00	8.0	8.8	0.80	NEGATIVO

Dev. Standard (S_{diff})

0.26

N. prova	Data	Ora		Valori O ₂ AMS (x _i)	Valori O ₂ SRM (y _i)	x _i - y _i	Test
		Inizio	Fine	[%]	[%]	[%]	
1	02/03/16	9.00	10.00	14.93	15.16	0.23	POSITIVO
2	02/03/16	10.00	11.00	14.92	15.12	0.20	POSITIVO
3	02/03/16	11.00	12.00	14.90	15.13	0.23	POSITIVO
4	02/03/16	12.00	13.00	14.90	15.11	0.21	POSITIVO
5	02/03/16	13.00	14.00	14.89	15.01	0.12	POSITIVO
6	02/03/16	14.00	15.00	14.91	16.28	1.37	NEGATIVO
7	02/03/16	15.00	16.00	14.90	14.99	0.09	POSITIVO
8	02/03/16	16.00	17.00	14.78	14.94	0.16	POSITIVO
9	02/03/16	17.00	18.00	14.79	14.99	0.20	POSITIVO
10	02/03/16	18.00	19.00	15.02	15.18	0.16	POSITIVO
11	02/03/16	19.00	20.00	14.86	15.03	0.17	POSITIVO
12	02/03/16	20.00	21.00	14.96	15.12	0.16	POSITIVO
13	02/03/16	21.00	22.00	14.91	15.06	0.15	POSITIVO
14	02/03/16	22.00	23.00	14.75	14.92	0.17	POSITIVO

N. prova	Data	Ora		Valori O ₂ AMS (x _i)	Valori O ₂ SRM (y _i)	x _i - y _i	Test
		Inizio	Fine	[%]	[%]	[%]	
15	02/03/16	23.00	0.00	14.84	15.0	0.16	POSITIVO
16	03/03/16	0.00	1.00	14.83	15.0	0.17	POSITIVO
17	03/03/16	1.00	2.00	14.90	15.06	0.16	POSITIVO
18	03/03/16	2.00	3.00	14.90	15.06	0.16	POSITIVO
19	03/03/16	3.00	4.00	14.91	15.07	0.16	POSITIVO
20	03/03/16	4.00	5.00	14.90	15.05	0.15	POSITIVO
21	03/03/16	5.00	6.00	14.89	15.03	0.14	POSITIVO
22	03/03/16	6.00	7.00	14.83	14.99	0.16	POSITIVO
23	03/03/16	7.00	8.00	14.88	15.03	0.15	POSITIVO
24	03/03/16	8.00	9.00	14.80	14.97	0.17	POSITIVO

Dev. Standard (S _{diff})	0.25
------------------------------------	------

5.2 Prova di assicurazione qualità AST

Nel presente paragrafo sono riportati i risultati dell'applicazione della procedura di assicurazione qualità AST sugli analizzatori di CO e NO_x.

Per ciascuno degli analizzatori sono riportate le seguenti informazioni ed elaborazioni:

- Parametri descrittivi della retta di taratura in uso;
- Risultati delle misure in parallelo (AMS, SRM) del parametro considerato e dei parametri ausiliari necessari (a seconda del misurando verificato) per riportare i risultati SRM nelle condizioni in cui misura l'AMS e per normalizzare le concentrazioni prima di eseguire il test di variabilità. A tal proposito, si sottolinea che le misure ottenute con gli AMS e gli SRM sono riferite al gas secco;
- Valori AMS calibrati, valori AMS calibrati in condizioni normalizzate, valori ottenuti con il Sistema di Misura di Riferimento riportati in condizioni normalizzate, dettagli e risultati del test di variabilità, del test di validità della retta di taratura e valutazione della possibilità di estendere il range di validità della retta.

5.2.1 Analizzatore CO

5.2.1.1 Analizzatore CO – Parametri retta di taratura

Data di determinazione della retta	08/02/2012	
Stima pendenza retta (b^{\wedge})	1.15	[-]
Stima intercetta retta (a^{\wedge})	0.1	[mg/Nm ³]
Range superiore intervallo di taratura valido	27.60	[mg/Nm ³ @15% O ₂]

5.2.1.2 Analizzatore CO – Risultati delle misure in parallelo

N. prova	Data	Ora		AMS		Sistema di Misura di Riferimento (SRM)	
				CO	O ₂	CO	O ₂
		Inizio	Fine	[mg/Nm ³]	[%vol, gas secco]	[mg/Nm ³]	[%vol, gas secco]
1	02/03/16	09:00	10:00	4.0	14.93	4.2	15.16
2	02/03/16	10:00	11:00	2.9	14.92	3.1	15.12
3	02/03/16	11:00	12:00	2.5	14.90	2.6	15.13
4	02/03/16	12:00	13:00	2.6	14.90	2.8	15.11
5	02/03/16	13:00	14:00	2.3	14.89	2.4	15.01
6	02/03/16	15:00	16:00	2.4	14.90	2.5	14.99
7	02/03/16	16:00	17:00	1.1	14.78	1.3	14.94
8	02/03/16	17:00	18:00	1.3	14.79	1.4	14.99
9	02/03/16	19:00	20:00	3.6	14.86	3.8	15.03
10	02/03/16	20:00	21:00	7.9	14.96	8.1	15.12
11	02/03/16	21:00	22:00	4.5	14.91	4.7	15.06
12	02/03/16	22:00	23:00	1.2	14.75	1.4	14.92
13	02/03/16	23:00	00:00	1.8	14.84	2.0	15.00
14	03/03/16	00:00	01:00	1.8	14.83	2.0	15.00
15	03/03/16	01:00	02:00	2.6	14.90	2.9	15.06
16	03/03/16	02:00	03:00	2.8	14.90	3.0	15.06
17	03/03/16	03:00	04:00	2.7	14.91	3.0	15.07
18	03/03/16	04:00	05:00	2.4	14.90	2.7	15.05

N. prova	Data	Ora		AMS		Sistema di Misura di Riferimento (SRM)	
				CO	O ₂	CO	O ₂
		Inizio	Fine	[mg/Nm ³]	[%vol, gas secco]	[mg/Nm ³]	[%vol, gas secco]
19	03/03/16	05:00	06:00	2.0	14.89	2.3	15.03
20	03/03/16	06:00	07:00	1.5	14.83	1.6	14.99
21	03/03/16	07:00	08:00	2.1	14.88	2.3	15.03
22	03/03/16	08:00	09:00	1.8	14.80	2.0	14.97

5.2.1.3 Analizzatore CO – Intervallo di taratura valido

Massimo valore AMS tarato normalizzato	9.12	[mg/Nm ³ @15% O ₂]
N° misure entro intervallo di taratura valido	22	
Range inferiore e superiore dell'intervallo di taratura valido per l'AMS in condizioni normalizzate ²	0	[mg/Nm ³ @15% O ₂]
	27.60	

5.2.1.4 Dati per il test di variabilità

N. prova	Valori CO - AMS tarato (\hat{y}_i)	Valori CO - AMS tarato e normalizzato ($\hat{y}_{i,s}$)	Valori CO - SRM normalizzato ($y_{i,s}$)	Differenze fra valori normalizzati ($D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$)	Differenze quadratiche ($(D_i - D_{medio})^2$)
	[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³ 15% O ₂]	[mg/Nm ³ 15% O ₂]	[mg/Nm ³ 15% O ₂]	[mg/Nm ³ 15% O ₂]
1	4.7	4.6	4.3	-0.4	0.0
2	3.4	3.4	3.2	-0.2	0.0
3	3.0	2.9	2.7	-0.3	0.0
4	3.1	3.0	2.9	-0.2	0.0
5	2.7	2.7	2.4	-0.3	0.0
6	2.9	2.8	2.5	-0.3	0.0
7	1.4	1.3	1.2	-0.1	0.0
8	1.6	1.5	1.4	-0.1	0.0
9	4.2	4.1	3.9	-0.3	0.0
10	9.2	9.1	8.3	-0.9	0.4
11	5.3	5.2	4.8	-0.4	0.0
12	1.5	1.4	1.3	-0.1	0.0
13	2.2	2.1	2.0	-0.1	0.0
14	2.2	2.1	2.0	-0.1	0.0
15	3.1	3.0	2.9	-0.2	0.0
16	3.3	3.3	3.0	-0.2	0.0
17	3.2	3.2	3.0	-0.1	0.0
18	2.9	2.8	2.7	-0.1	0.0
19	2.4	2.4	2.3	-0.1	0.0
20	1.8	1.8	1.6	-0.1	0.0
21	2.5	2.5	2.3	-0.2	0.0
22	2.2	2.1	2.0	-0.1	0.0

² Il massimo valore misurato tarato e normalizzato risulta incluso nell'intervallo di taratura valido; inoltre quest'ultimo è superiore al 50% del valore limite di emissione. Ne consegue che non è possibile alcun ampliamento dell'intervallo di taratura (si veda quanto illustrato nel §4.3 p.to 6).

5.2.1.5 Analizzatore CO – Risultati test di variabilità e test di validità della retta di taratura

Deviazione standard (s_D)	0.18	[mg/Nm ³ 15% O ₂]
Valore coefficiente (k_v)	0.98388	[-]
Incertezza max richiesta (σ_0)	1.53	[mg/Nm ³ 15% O ₂]
$k_v * \sigma_0 * 1.5$	2.26	[mg/Nm ³ 15% O ₂]

Poiché $s_D < 1.5 * k_v * \sigma_0$ il test di variabilità per l'analizzatore in oggetto è superato.

Valore ($ D $)	0.22	[mg/Nm ³ 15% O ₂]
Valore t di Student ($t_{0.95} * (N-1)$)	1.721	[-]
Deviazione standard (s_D)	0.18	[mg/Nm ³ 15% O ₂]
Incertezza massima richiesta (σ_0)	1.53	[mg/Nm ³ 15% O ₂]
$t_{0.95} * (N-1) * (s_D/\sqrt{N}) + \sigma_0$	1.60	[mg/Nm ³ 15% O ₂]

Poiché $|D| \leq t_{0.95} * (N-1) * (s_D/\sqrt{N}) + \sigma_0$, il test di validità della retta di taratura è superato.

5.2.2 Analizzatore NO_x

5.2.2.1 Analizzatore NO_x – Parametri retta di taratura

Data di determinazione della retta	09/10/2014	
Stima pendenza retta (b^{\wedge})	1.12	[-]
Stima intercetta retta (\hat{a})	0	[mg NO/Nm ³]
Range superiore intervallo di taratura valido	25.28	[mg NO ₂ /Nm ³ @15% O ₂]

5.2.2.2 Analizzatore NO_x – Risultati delle misure in parallelo

N. prova	Data	Ora		AMS		Sistema di Misura di Riferimento (SRM)	
		Inizio	Fine	NO _x (NO) [mg/Nm ³]	O ₂ [%vol, gas secco]	NO _x (NO) [mg/Nm ³]	O ₂ [%vol, gas secco]
1	02/03/16	15:00	16:00	9.6	14.90	9.8	14.99
2	02/03/16	16:00	17:00	8.0	14.78	8.3	14.94
3	02/03/16	17:00	18:00	8.4	14.79	9.3	14.99
4	03/03/16	01:00	02:00	9.0	14.90	9.9	15.06
5	03/03/16	02:00	03:00	8.9	14.90	9.8	15.06
6	03/03/16	03:00	04:00	8.8	14.91	9.6	15.07
7	03/03/16	04:00	05:00	9.0	14.90	9.8	15.05

5.2.2.3 Analizzatore NO_x – Intervallo di taratura valido

Massimo valore AMS tarato normalizzato	10.58	[mg NO/Nm^3 @15% O_2]
	16.19	[mg NO_2/Nm^3 @15% O_2]
N° misure entro intervallo di taratura valido	7	
Range inferiore e superiore dell'intervallo di taratura valido per l'AMS in condizioni normalizzate ³	0	[mg NO_2/Nm^3 @15% O_2]
	25.28	

5.2.2.4 Dati per il test di variabilità

N. prova	Valori NO_x - AMS tarato (\hat{y}_i) [mg/ Nm^3]	Valori NO_x - AMS tarato e normalizzato ($\hat{y}_{i,s}$) [mg/ Nm^3 15% O_2]	Valori NO_x - SRM normalizzato ($y_{i,s}$) [mg/ Nm^3 15% O_2]	Differenze fra valori normalizzati ($D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$) [mg/ Nm^3 15% O_2]	Differenze quadratiche ($D_i - D_{medio}$) ² [mg/ Nm^3 15% O_2] ²
1	10.8	10.6	9.7	-0.8	0.5
2	9.0	8.6	8.2	-0.4	0.1
3	9.4	9.1	9.2	0.2	0.1
4	10.1	9.9	10.0	0.0	0.0
5	10.0	9.8	9.9	0.0	0.0
6	9.9	9.7	9.7	0.0	0.0
7	10.1	9.9	9.9	-0.1	0.0

5.2.2.5 Analizzatore NO_x – Risultati test di variabilità e test di validità della retta di taratura

Deviazione standard (s_D)	0.35	[mg NO_2/Nm^3 15% O_2]
Valore coefficiente (k_v)	0.9401	[-]
Incertezza max richiesta (σ_0)	4.08	[mg NO_2/Nm^3 15% O_2]
$k_v * \sigma_0 * 1.5$	5.76	[mg NO_2/Nm^3 15% O_2]

Poiché $s_D < 1.5 * k_v * \sigma_0$, il test di variabilità per l'analizzatore in oggetto è superato.

Valore $ D $	0.15	[mg NO_2/Nm^3 15% O_2]
Valore t di Student ($t_{0.95} * (N-1)$)	1.943	[-]
Deviazione standard (s_D)	0.35	[mg NO_2/Nm^3 15% O_2]
Incertezza massima richiesta (σ_0)	4.08	[mg NO_2/Nm^3 15% O_2]
$t_{0.95} * (N-1) * (s_D/\sqrt{N}) + \sigma_0$	4.34	[mg NO_2/Nm^3 15% O_2]

Poiché $|D| \leq t_{0.95} * (N-1) * (s_D/\sqrt{N}) + \sigma_0$, il test di validità della retta di taratura è superato.

³ Il massimo valore misurato tarato e normalizzato risulta incluso nell'intervallo di taratura valido; inoltre quest'ultimo è superiore al 50% del valore limite di emissione. Ne consegue che non è possibile alcun ampliamento dell'intervallo di taratura (si veda quanto illustrato nel §4.3 p.to 6).

5.3 Calcolo dell'Indice di Accuratezza Relativo (IAR)

In questo paragrafo sono riportati i calcoli dell'Indice di Accuratezza Relativo, secondo le modalità descritte nel §4.4.

Nelle tabelle presenti nei successivi sottoparagrafi sono riportati i seguenti dati:

- i risultati delle misure di CO, NO_x e O₂ ottenute con gli analizzatori AMS. Per CO e NO_x i dati riportati sono quelli ottenuti dalla conversione delle misure degli analizzatori tramite le rispettive rette di taratura, mentre per O₂, non applicandosi alcuna retta di taratura, sono riportati i dati direttamente misurati dagli analizzatori;
- i dati misurati in parallelo con il Sistema di Misura di Riferimento (CESI);
- i valori dell'Indice di Accuratezza Relativo per ciascuno dei parametri sottoposti a verifica.

5.3.1 Analizzatore CO

<i>Data</i>	<i>Ora</i>		<i>Sistema Misura di Riferimento (SRM) [mg/Nm³]</i>	<i>Sistema Misura Emissioni (AMS) [mg/Nm³]</i>
02/03/2016	9:00	10:00	4.3	4.6
02/03/2016	10:00	11:00	3.2	3.4
02/03/2016	11:00	12:00	2.7	2.9
02/03/2016	12:00	13:00	2.9	3.0
02/03/2016	13:00	14:00	2.4	2.7
02/03/2016	15:00	16:00	2.5	2.8
02/03/2016	16:00	17:00	1.2	1.3
02/03/2016	17:00	18:00	1.4	1.5
02/03/2016	19:00	20:00	3.9	4.1
02/03/2016	20:00	21:00	8.3	9.1
02/03/2016	21:00	22:00	4.8	5.2
02/03/2016	22:00	23:00	1.3	1.4
02/03/2016	23:00	0:00	2.0	2.1
03/03/2016	0:00	1:00	2.0	2.1
03/03/2016	1:00	2:00	2.9	3.0
03/03/2016	2:00	3:00	3.0	3.3
03/03/2016	3:00	4:00	3.0	3.2
03/03/2016	4:00	5:00	2.7	2.8
03/03/2016	5:00	6:00	2.3	2.4
03/03/2016	6:00	7:00	1.6	1.8
03/03/2016	7:00	8:00	2.3	2.5
03/03/2016	8:00	9:00	2.0	2.1

N° medie	22
I _{AR}	90.2%
I _{AR} superiore all'80%: TEST SUPERATO	

5.3.2 Analizzatore NO_x

<i>Data</i>	<i>Ora</i>		<i>Sistema Misura di Riferimento (SRM) [mg/Nm³]</i>	<i>Sistema Misura Emissioni (AMS) [mg/Nm³]</i>
02/03/2016	15:00	16:00	9.7	10.6
02/03/2016	16:00	17:00	8.2	8.6
02/03/2016	17:00	18:00	9.2	9.1
03/03/2016	1:00	2:00	10.0	9.9
03/03/2016	2:00	3:00	9.9	9.8
03/03/2016	3:00	4:00	9.7	9.7
03/03/2016	4:00	5:00	9.9	9.9

N° medie	7
I _{AR}	94.4%
I _{AR} superiore all'80%: TEST SUPERATO	

5.3.3 Analizzatore O₂

<i>Data</i>	<i>Ora</i>		<i>Sistema Misura di Riferimento (SRM) [%vol.]</i>	<i>Sistema Misura Emissioni (AMS) [%vol.]</i>
02/03/2016	9:00	10:00	15.16	14.93
02/03/2016	10:00	11:00	15.12	14.92
02/03/2016	11:00	12:00	15.13	14.90
02/03/2016	12:00	13:00	15.11	14.90
02/03/2016	13:00	14:00	15.01	14.89
02/03/2016	15:00	16:00	14.99	14.90
02/03/2016	16:00	17:00	14.94	14.78
02/03/2016	17:00	18:00	14.99	14.79
02/03/2016	19:00	20:00	15.03	14.86
02/03/2016	20:00	21:00	15.12	14.96
02/03/2016	21:00	22:00	15.06	14.91
02/03/2016	22:00	23:00	14.92	14.75
02/03/2016	23:00	0:00	15.00	14.84
03/03/2016	0:00	1:00	15.00	14.83
03/03/2016	1:00	2:00	15.06	14.90
03/03/2016	2:00	3:00	15.06	14.90
03/03/2016	3:00	4:00	15.07	14.91
03/03/2016	4:00	5:00	15.05	14.90
03/03/2016	5:00	6:00	15.03	14.89
03/03/2016	6:00	7:00	14.99	14.83
03/03/2016	7:00	8:00	15.03	14.88
03/03/2016	8:00	9:00	14.97	14.80

N° medie	22
I _{AR}	98.8%
I _{AR} superiore all'80%: TEST SUPERATO	

5.4 Verifica della rappresentatività della sezione di misura

Nel presente paragrafo viene verificata la rappresentatività della sezione di misura ai sensi del paragrafo 6.2.1 della norma UNI EN 15259:2007.

La sezione di misura è rappresentativa se sono verificate le seguenti condizioni:

- consente il prelievo di campioni rappresentativi in termini di flusso volumetrico e concentrazione di massa di inquinanti;
- il piano di misura è posto in una sezione nella quale si hanno condizioni di flusso omogeneo.

La condizione di omogeneità del flusso è generalmente verificata se sono presenti le seguenti caratteristiche:

- assenza di disturbi a monte e a valle della sezione di misura (ad esempio angoli nel condotto, ventilatori o serrande);
- cinque diametri idraulici di condotto rettilineo a monte della sezione e due a valle;
- forma e area della sezione costanti.

Di seguito si riportano i valori relativi alla sezione di misura del gruppo 63:

Diametro sezione	Altezza ciminiera	Quota sezione	Diametro idraulico	Distanza a valle della sezione di misura	Distanza a monte della sezione di misura
6.7 m	90 m	60 m	6.7 m	33.5 m	13.4 m

La sezione di misura risulta quindi rappresentativa ai sensi del paragrafo 6.2.1 della norma UNI EN 15259:2007.

6 CONCLUSIONI

Dai risultati riportati nei capitoli precedenti emerge che:

- Tutti gli analizzatori sottoposti a verifica hanno superato con successo i test previsti dalla norma UNI EN 14181:2015 per la procedura AST (test di variabilità e test di validità della retta di taratura), e sono pertanto idonei all'utilizzo richiesto;
- La misura dei parametri CO, NO_x, O₂ è corretta in quanto la verifica dell'Indice di Accuratezza Relativo secondo il D.Lgs. 152/2006 è superata.

7 DOCUMENTI DI RIFERIMENTO

- a) UNI EN 14181:2015 – Emissioni da sorgente fissa. Assicurazione della qualità di sistemi di misurazione automatici;
- b) UNI EN 15259:2007 – Misurazioni di emissioni da sorgente fissa – Requisiti delle sezioni e dei siti di misurazione e dell'obiettivo, del piano e del rapporto di misurazione;
- c) D. Lgs. 3 aprile 2006 n. 152 – Norme in materia ambientale e s.m.i.;
- d) Parere istruttorio conclusivo della domanda di AIA presentata da Enel Produzione S.p.A. – Centrale termoelettrica "Ettore Majorana" Termini Imerese (protocollo Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare – Direzione Generale Valutazioni Ambientali DVA-2010-0019779 del 09/08/2010);
- e) Piano di Monitoraggio e Controllo – data di emissione 20 luglio 2010;
- f) Comunicazione ISPRA n. 0018712 del 01/06/2011 "Definizione di modalità per l'attuazione del Piano di Monitoraggio e Controllo (PMC). Seconda Emanazione";
- g) UNI EN 15267-3:2008 – Qualità dell'aria - Certificazione dei sistemi di misurazione automatici - Parte 3: Criteri di prestazione e procedimenti di prova per sistemi di misurazione automatici per monitorare le emissioni da sorgenti fisse;
- h) UNI EN 14789:2006 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in volume di ossigeno (O_2). Metodo di riferimento: Paramagnetismo;
- i) UNI EN 14792:2006 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in massa di ossido di azoto (NO_x). Metodo di riferimento: chemiluminescenza;
- j) UNI EN 15058:2006 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in massa di monossido di carbonio (CO). Metodo spettrometria a infrarossi non dispersiva.

ALLEGATI AL RAPPORTO

– Certificato TUV analizzatori Siemens Oxymat/Ultramat 6	3 pagg.
– Certificato mCERTS analizzatori Siemens Oxymat/Ultramat 6	9 pagg.
– Certificato di accreditamento ACCREDIA	2 pagg.
– Lettera di notifica accreditamento ACCREDIA	2 pagg.
– Elenco delle prove in accreditamento ACCREDIA – sede Piacenza	3 pagg.
– Rapporti verifiche di linearità analizzatori	8 pagg.