

## RAPPORTO

USO RISERVATO APPROVATO B8004693

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

**Oggetto** Verifiche degli analizzatori di CO e NO<sub>x</sub> del Sistema di Misura Emissioni del gruppo turbogas 53 della centrale "Ettore Majorana" di Termini Imerese, ai sensi della norma UNI EN 14181:2015 – Procedura AST

**Ordine** Accordo Quadro n. 8400101944  
Attingimento n. 4000444215

**Note** Rev. 0 (A1300001028 – Lettera n. B8007763)

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

**N. pagine** 19 **N. pagine fuori testo** 27

**Data** 01/03/2018

**Elaborato** EMS - Cottarelli Giacomo Giuseppe  
B8004693 3710 AUT

**Verificato** EMS - Sala Maurizio  
B8004693 3741 VER

**Approvato** EMS - Ferrara Irene (Project Manager)  
B8004693 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 2018 by CESI. All rights reserved

## *Indice*

<b>1</b>	<b>OGGETTO E SCOPO .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO.....</b>	<b>3</b>
2.1	Limiti di emissione .....	4
<b>3</b>	<b>DESCRIZIONE DEL SISTEMA DI MISURA EMISSIONI (AMS) .....</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>DESCRIZIONE DELLE VERIFICHE EFFETTUATE .....</b>	<b>5</b>
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
<b>5</b>	<b>RISULTATI.....</b>	<b>9</b>
5.1	Parametri ausiliari.....	9
5.2	Definizione degli "Outliers" .....	9
5.2.1	Test statistico di Huber .....	9
5.3	Prova di assicurazione qualità "AST" .....	11
5.3.1	Analizzatore CO .....	12
5.3.2	Analizzatore NO .....	14
5.4	Calcolo dell'Indice di Accuratezza Relativo ( $I_{AR}$ ) .....	16
5.4.1	Analizzatore CO .....	16
5.4.2	Analizzatore NO <sub>x</sub> .....	17
5.4.3	Analizzatore O <sub>2</sub> .....	17
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONI.....</b>	<b>18</b>
<b>7</b>	<b>RIFERIMENTI NORMATIVI .....</b>	<b>19</b>
<b>ALLEGATI AL RAPPORTO</b>		
–	Certificato TUV analizzatori Siemens Oxymat/Ultramat 6	3 pagg.
–	Certificato mCERTS analizzatori Siemens Oxymat/Ultramat 6	9 pagg.
–	Certificato di accreditamento ACCREDIA	2 pagg.
–	Elenco delle prove in accreditamento ACCREDIA – sede Piacenza	3 pagg.
–	Certificati di taratura mass flow del diluitore 057212	2 pagg.
–	Rapporti verifiche di linearità analizzatori	8 pagg.

## STORIA DELLE REVISIONI

Numero revisione	Data	Protocollo	Lista delle modifiche e/o dei paragrafi modificati
0	01/03/2018	B8004693	Prima emissione

## 1 OGGETTO E SCOPO

Il presente documento contiene i risultati delle verifiche effettuate sugli analizzatori di CO e NO<sub>x</sub> installati nel Sistema di Misura Emissioni (AMS) del gruppo 53, 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.

Le verifiche sono state effettuate nei giorni 7 e 8 novembre 2017. In tali date il gruppo termoelettrico è stato esercito con i seguenti carichi:

- 07/11/2017: dalle 09:00 alle 18:00 con un carico medio di 101 MWe;
- 08/11/2017: dalle 09:00 alle 18:00 con un carico medio di 110 MWe;

I risultati delle misure con metodo di misura di riferimento (SRM) sono riportati sia all'interno del presente documento sia nel Rapporto di Prova CESI, 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.

## 2 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO

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

- Altezza da terra del camino: 35 m
- Quota sezione di prelievo da terra: 23 m
- Diametro idraulico: 6,51 m
- Lunghezza dritta del condotto prima della sezione di prelievo: 18 m
- Lunghezza dritta del condotto dopo la sezione di prelievo: 12 m
- Lunghezza dritta del condotto prima del punto di emissione: 12 m

Il camino è a sezione circolare con diametro costante ed è dritto per tutta la sua altezza. La sezione di prelievo è rappresentativa e omogenea ai sensi della norma UNI EN 15259:2008 come riportato nel rapporto ASP11EMIRP034-00.

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	
Punto di emissione oggetto della verifica:	Camino 5 (punto di emissione gruppo TI53)
Forma della sezione del condotto:	Circolare
Diametro interno del condotto:	6510 mm
PUNTO DI CAMPIONAMENTO	
Identificazione del punto di campionamento:	Camino 5
Accessibilità al punto di emissione oggetto della verifica:	Scale
Forma del condotto:	Circolare
Diametro del condotto	6510 mm

## 2.1 Limiti di emissione

I limiti di emissione applicabili al gruppo turbogas 53, 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 <sup>3</sup> @15% O <sub>2</sub> ]	Base temporale
CO	100	Media giornaliera
	125	Media oraria
NO <sub>x</sub> (come NO <sub>2</sub> )	90	Media giornaliera

## 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 turbogas 53 sottoposti a verifica.

Modello	Costruttore	Gas misurato	Principio di misura	Fondo scala	n° matricola
Oxymat 6E	Siemens	O <sub>2</sub>	Paramagnetismo	25%	N1-B7-326
Ultramat 6E	Siemens	NO	NDIR	135 mg/Nm <sup>3</sup>	N1-C2-179
Ultramat 6E	Siemens	CO	NDIR	187 mg/Nm <sup>3</sup>	N1-C2-176

Tutti gli analizzatori del Sistema di Misura Emissioni sono provvisti di certificazione TUV e/o mCERTS, allegata 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"> <li>- Verifica interna analizzatore</li> <li>- Pulizia componenti ottici</li> <li>- Alimentazione aria di scarico</li> <li>- Ostruzione dei componenti ottici</li> </ul>
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"> <li>- Manuali utente degli analizzatori</li> <li>- Manuale di descrizione del sistema di misura emissioni</li> <li>- Certificazioni TUV e/o mCERTS</li> </ul>
Attitudine al servizio	Positivo	Controllo di: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Collocazione idonea della strumentazione</li> <li>- Presenza di bombole di zero e span</li> <li>- Presenza di fornitura delle parti di ricambio</li> </ul>
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 <sub>2</sub> → NO	98.9%	Esito positivo se pari o 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 CO e NO<sub>x</sub> 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 O<sub>2</sub> 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 15058:2006, per il monossido di carbonio CO (analizzatore automatico a tecnica NDIR – spettrometria a infrarossi non dispersiva);
- UNI EN 14792:2006, per gli ossidi di azoto NO<sub>x</sub> (analizzatore automatico a chemiluminescenza).

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 O<sub>2</sub>) 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 O<sub>2</sub>) 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

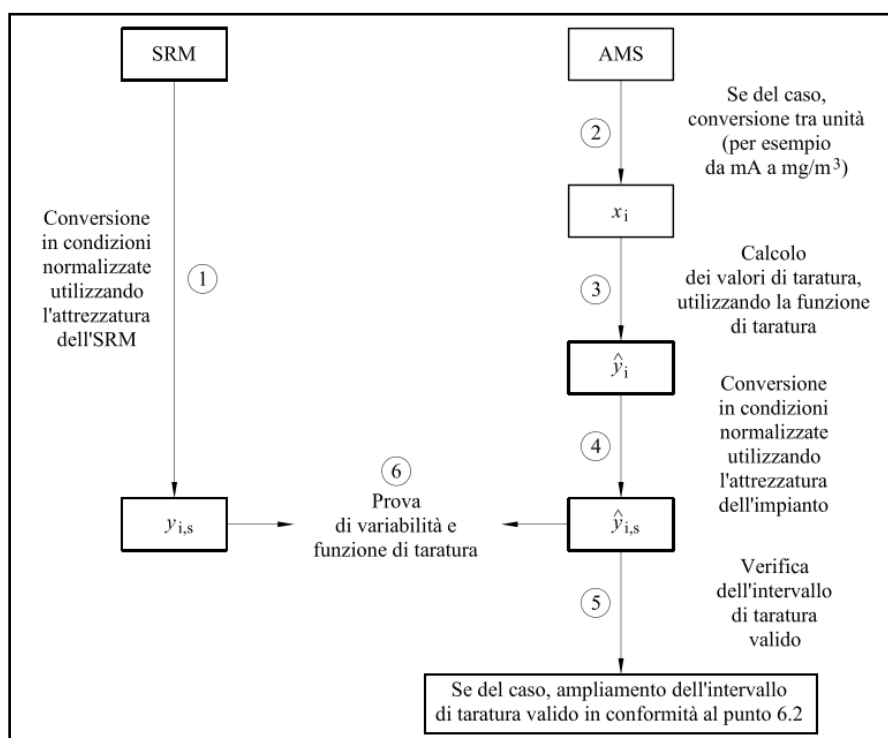
richiesta dalla normativa. È opportuno sottolineare che l'incertezza massima richiesta deve essere convertita, se necessario, in termini di scarto tipo assoluto prima di eseguire il test. I valori massimi di incertezza utilizzati per i test di variabilità di ciascun parametro, tratti dal D. Lgs. 152/2006 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 carbonio: 10%;
- per l'ossido di azoto: 20%.

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 tali parametri.

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 (§8.6) 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  $CO$ ,  $NO_x$ ,  $O_2$  in conformità alle indicazioni del §4.4 dell'Allegato VI alla Parte V del D.Lgs 152/06, coerentemente con le richieste di ISPRA (lettera prot. n. 53792 del 17/12/2009<sup>1</sup>); si evidenzia che tale valutazione non è espressamente richiesta nell'Autorizzazione Integrata Ambientale dell'impianto e può ritenersi superata dalle garanzie fornite con il superamento del test di variabilità AST (vedere §4.3).

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 analizzatori<sup>2</sup>.

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: per il calcolo dell'Indice di Accuratezza Relativo non sono state considerate le coppie di dati nelle quali i valori misurati dagli analizzatori del Sistema di Misura Emissioni sono risultati inferiori al 5% del fondo scala strumentale.

<sup>1</sup> Nella citata lettera si afferma quanto segue: *In relazione all'applicazione della norma UNI EN 14181:2005 a pag. 36 del PMC [...] la procedura di AST non sostituisce o abroga la verifica dell'Indice di Accuratezza Relativa ( $I_{AR}$ ) prevista dal Dlgs. 152/2006 (cfr 4.4 allegato VI alla parte V); si precisa comunque che, qualora la valutazione dell'Indice di Accuratezza Relativa dovesse fornire risultati non allineati con l'esito della prova AST, si dovrà ritenere valido l'esito di quest'ultima.*

<sup>2</sup> 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 Parametri ausiliari

Nella tabella seguente sono riepilogati i valori dei parametri ausiliari di riferimento negli orari di prova (dati registrati dal sistema AMS di impianto):

Data	Ora		Temperatura fumi	Pressione fumi	Portata fumi secchi @15% O <sub>2</sub>	Umidità fumi	Concentrazione O <sub>2</sub>	Carico elettrico
	Inizio	Fine	[°C]	[mBar]	[Nm <sup>3</sup> /h]	[%]	[%]	[MWe]
07/11/17	9.00	10.00	401.5	1006.7	N.D.	3.97	16.55	91.0
07/11/17	10.00	11.00	403.1	1007.1	1200506	0.13	16.58	91.0
07/11/17	11.00	12.00	401.2	1007.5	1209927	6.44	16.59	91.0
07/11/17	12.00	13.00	403.1	1006	1214780	6.32	16.52	91.0
07/11/17	13.00	14.00	397.3	1005.4	1231227	3.25	16.57	100.1
07/11/17	14.00	15.00	394.3	1006.6	1311179	6.11	16.6	101.0
07/11/17	15.00	16.00	394.2	1007.6	1316936	6.1	16.6	101.0
07/11/17	16.00	17.00	396.9	1007.5	1301171	6.27	16.57	100.8
07/11/17	17.00	18.00	392.9	1008.3	1312580	6.23	16.6	100.9
08/11/17	9.00	10.00	390.6	1012.2	1191229	6.88	16.61	110.9
08/11/17	10.00	11.00	398.6	1012.5	1235171	7.15	16.55	111.0
08/11/17	11.00	12.00	401.3	1012	1319350	7.59	16.51	111.0
08/11/17	12.00	13.00	403.8	1010.9	1323914	6.66	16.48	111.0
08/11/17	13.00	14.00	416.1	1011.1	1282707	6.77	16.3	115.8

### 5.2 Definizione degli "Outliers"

Nel presente paragrafo si descrive il procedimento con il quale vengono scartate coppie di dati non idonee, definendo il set di dati a cui applicare la procedura di AST.

#### 5.2.1 Test statistico di Huber

Per identificare eventuali anomalie (che saranno escluse dalla procedura), i dati delle misure in parallelo di CO e NO<sub>x</sub> sono stati valutati tramite il test statistico di Huber.

La popolazione su cui applicare il test è costituita dal rapporto tra AMS (x<sub>i</sub>) e SRM (y<sub>i</sub>) determinato su ogni coppia di valori. Si procede come segue:

1. Si calcola la mediana (C<sub>m</sub>) della popolazione;
2. Si calcolano le differenze (D<sub>i</sub>) tra i singoli conteggi e la mediana (C<sub>m</sub>);
3. Si calcola la mediana (D<sub>m</sub>) dei valori assoluti delle differenze di cui al punto precedente;
4. Si confrontano le differenze (D<sub>i</sub>) rispetto a (D<sub>m</sub>) applicando il seguente criterio:

- $\frac{D_i}{D_m} \leq 4.5 \rightarrow$  valore accettabile
- $\frac{D_i}{D_m} > 4.5 \rightarrow$  valore anomalo

Di seguito si riporta l'esito del test statistico:

N. prova	Data	Ora		Valori CO AMS ( $x_i$ )	Valori CO SRM ( $y_i$ )	$x_i/y_i$	$D_i$	$D_i/D_m$	Test
		Inizio	Fine	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> ]				
1	07/11/17	9.00	10.00	22.9	22.0	1.04	0.03	1.13	POSITIVO
2	07/11/17	10.00	11.00	20.6	20.1	1.02	0.01	0.41	POSITIVO
3	07/11/17	11.00	12.00	25.6	25.1	1.02	0.01	0.26	POSITIVO
4	07/11/17	12.00	13.00	23.3	22.9	1.02	0.00	0.18	POSITIVO
5	07/11/17	13.00	14.00	18.6	18.5	1.00	0.01	0.29	POSITIVO
6	07/11/17	14.00	15.00	18.3	18.2	1.01	0.00	0.18	POSITIVO
7	07/11/17	15.00	16.00	19.2	18.9	1.02	0.01	0.20	POSITIVO
8	07/11/17	16.00	17.00	19.5	18.8	1.04	0.03	0.92	POSITIVO
9	07/11/17	17.00	18.00	24.1	23.2	1.04	0.03	1.08	POSITIVO
10	08/11/17	9.00	10.00	10.4	10.8	0.96	0.05	1.78	POSITIVO
11	08/11/17	10.00	11.00	9.0	9.3	0.97	0.04	1.65	POSITIVO
12	08/11/17	11.00	12.00	8.7	9.0	0.97	0.04	1.49	POSITIVO
13	08/11/17	12.00	13.00	7.3	7.5	0.97	0.04	1.36	POSITIVO
14	08/11/17	13.00	14.00	3.2	3.7	0.87	0.14	5.03	NEGATIVO

Mediana $C_m$	1.01
Mediana $D_m$	0.03

N. prova	Data	Ora		Valori NO <sub>x</sub> AMS ( $x_i$ )	Valori NO <sub>x</sub> SRM ( $y_i$ )	$x_i/y_i$	$D_i$	$D_i/D_m$	Test
		Inizio	Fine	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> ]				
1	07/11/17	9.00	10.00	53.6	58.2	0.92	0.07	11.99	NEGATIVO
2	07/11/17	10.00	11.00	56.3	58.5	0.96	0.03	5.14	NEGATIVO
3	07/11/17	11.00	12.00	57.1	57.4	0.99	0.00	0.13	POSITIVO
4	07/11/17	12.00	13.00	57.6	58.1	0.99	0.00	0.43	POSITIVO
5	07/11/17	13.00	14.00	56.6	57.3	0.99	0.00	0.77	POSITIVO
6	07/11/17	14.00	15.00	56.1	56.9	0.99	0.01	1.40	POSITIVO
7	07/11/17	15.00	16.00	55.9	56.2	0.99	0.00	0.13	POSITIVO
8	07/11/17	16.00	17.00	56.1	56.2	1.00	0.00	0.68	POSITIVO
9	07/11/17	17.00	18.00	55.4	54.8	1.01	0.02	2.73	POSITIVO
10	08/11/17	9.00	10.00	55.2	55.9	0.99	0.01	0.98	POSITIVO
11	08/11/17	10.00	11.00	56.2	56.6	0.99	0.00	0.13	POSITIVO
12	08/11/17	11.00	12.00	57.2	57.2	1.00	0.01	1.30	POSITIVO
13	08/11/17	12.00	13.00	57.6	57.5	1.00	0.01	1.19	POSITIVO
14	08/11/17	13.00	14.00	58.6	58.7	1.00	0.01	1.02	POSITIVO

Mediana $C_m$	0.99
Mediana $D_m$	0.01

### 5.3 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<sub>x</sub> del Sistema di Misura Emissioni del gruppo turbogas 53.

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 per riportare i risultati SRM nelle condizioni in cui misura l'AMS e per normalizzare le concentrazioni prima di eseguire i test previsti dalla procedura;
- 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.

## 5.3.1 Analizzatore CO

### 5.3.1.1 Analizzatore CO – Parametri retta di taratura

Data di determinazione della retta	19/12/2013	
Stima pendenza retta ( $b^{\wedge}$ )	1.0	[-]
Stima intercetta retta ( $\hat{a}$ )	0.38	[mg/Nm <sup>3</sup> ]
Range superiore intervallo di taratura valido	93.3	[mg/Nm <sup>3</sup> @15% O <sub>2</sub> ]

### 5.3.1.2 Analizzatore CO – Risultati delle misure in parallelo

N. prova	Data	Ora		AMS		Sistema di Misura di Riferimento (SRM)	
		Inizio	Fine	CO	O <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>
				[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[% vol., gas secco]	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[% vol., gas secco]
1	07/11/17	9.00	10.00	22.9	16.6	22.0	16.6
2	07/11/17	10.00	11.00	20.6	16.6	20.1	16.6
3	07/11/17	11.00	12.00	25.6	16.6	25.1	16.6
4	07/11/17	12.00	13.00	23.3	16.5	22.9	16.6
5	07/11/17	13.00	14.00	18.6	16.6	18.5	16.7
6	07/11/17	14.00	15.00	18.3	16.6	18.2	16.7
7	07/11/17	15.00	16.00	19.2	16.6	18.9	16.7
8	07/11/17	16.00	17.00	19.5	16.6	18.8	16.7
9	07/11/17	17.00	18.00	24.1	16.6	23.2	16.7
10	08/11/17	9.00	10.00	10.4	16.6	10.8	16.7
11	08/11/17	10.00	11.00	9.0	16.6	9.3	16.6
12	08/11/17	11.00	12.00	8.7	16.5	9.0	16.6
13	08/11/17	12.00	13.00	7.3	16.5	7.5	16.6

### 5.3.1.3 Analizzatore CO – Intervallo di taratura valido

Massimo valore AMS tarato normalizzato	35.3	[mg/Nm <sup>3</sup> @15% O <sub>2</sub> ]
N° misure entro intervallo di taratura valido	13	
Range inferiore e superiore dell'intervallo di taratura valido per l'AMS in condizioni normalizzate <sup>3</sup>	0	[mg/Nm <sup>3</sup> @15% O <sub>2</sub> ]
	93.3	

<sup>3</sup> 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).

### 5.3.1.4 Analizzatore CO – Dati per il test di variabilità

N. prova	Valori CO - AMS tarato ( $\hat{y}_i$ )	Valori CO - AMS tarato e normalizzato ( $\hat{y}_{is}$ )	Valori CO - SRM normalizzato ( $y_{is}$ )	Differenze fra valori normalizzati ( $D_i = y_{is} - \hat{y}_{is}$ )	Differenze quadratiche ( $D_i - D_{medio}$ ) <sup>2</sup>
	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]
1	23.28	31.39	30.16	-1.22	0.74
2	20.98	28.48	27.72	-0.76	0.16
3	25.98	35.35	34.50	-0.84	0.23
4	23.68	31.71	31.40	-0.32	0.00
5	18.98	25.71	25.62	-0.09	0.08
6	18.68	25.47	25.25	-0.22	0.02
7	19.58	26.70	26.28	-0.42	0.00
8	19.88	26.93	26.13	-0.80	0.19
9	24.48	33.38	32.38	-1.00	0.41
10	10.78	14.73	14.93	0.20	0.31
11	9.38	12.65	12.78	0.14	0.25
12	9.08	12.13	12.22	0.08	0.20
13	7.68	10.19	10.17	-0.03	0.11

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

Deviazione standard ( $s_D$ )	0.5	[mg/Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]
Valore coefficiente ( $k_v$ )	0.97	[-]
Incertezza max richiesta ( $\sigma_0$ )	6.4	[mg/Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]
$k_v * \sigma_0 * 1.5$	9.3	[mg/Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]

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

Valore ( $ D $ )	0.4	[mg/Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]
Valore $t$ di Student ( $t_{0.95} * (N-1)$ )	1.8	[-]
Deviazione standard ( $s_D$ )	0.5	[mg/Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]
Incertezza massima richiesta ( $\sigma_0$ )	6.4	[mg/Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]
$t_{0.95} * (N-1) * (s_D/\sqrt{N}) + \sigma_0$	6.6	[mg/Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]

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

## 5.3.2 Analizzatore NO

### 5.3.2.1 Analizzatore NO – Parametri retta di taratura

Data di determinazione della retta	19/12/2013	
Stima pendenza retta ( $b^A$ )	1.06	[-]
Stima intercetta retta ( $\hat{a}$ )	-2.61	[mg/Nm <sup>3</sup> ]
Range superiore intervallo di taratura valido	101.8	[mg NO <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> @15% O <sub>2</sub> ]

### 5.3.2.2 Analizzatore NO – Risultati delle misure in parallelo

N. prova	Data	Ora		AMS		Sistema di Misura di Riferimento (SRM)	
				NO <sub>x</sub>	O <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	O <sub>2</sub>
		Inizio	Fine	[mg NO <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> ]	[% vol., gas secco]	[mg NO <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> ]	[% vol., gas secco]
1	07/11/17	11:00	12:00	57.1	16.59	57.4	16.63
2	07/11/17	12:00	13:00	57.6	16.52	58.1	16.62
3	07/11/17	13:00	14:00	56.6	16.57	57.3	16.66
4	07/11/17	14:00	15:00	56.1	16.60	56.9	16.68
5	07/11/17	15:00	16:00	55.9	16.60	56.2	16.69
6	07/11/17	16:00	17:00	56.1	16.57	56.2	16.68
7	07/11/17	17:00	18:00	55.4	16.60	54.8	16.71
8	08/11/17	09:00	10:00	55.2	16.61	55.9	16.66
9	08/11/17	10:00	11:00	56.2	16.55	56.6	16.63
10	08/11/17	11:00	12:00	57.2	16.51	57.2	16.60
11	08/11/17	12:00	13:00	57.6	16.48	57.5	16.58
12	08/11/17	13:00	14:00	58.6	16.30	58.7	16.40

### 5.3.2.3 Analizzatore NO – Intervallo di taratura valido

Massimo valore AMS tarato normalizzato	78.8	[mg/Nm <sup>3</sup> @15% O <sub>2</sub> ]
N° misure entro intervallo di taratura valido	12	
Range inferiore e superiore dell'intervallo di taratura valido per l'AMS in condizioni normalizzate <sup>4</sup>	0	[mg/Nm <sup>3</sup> @15% O <sub>2</sub> ]
	101.8	

<sup>4</sup> 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).

### 5.3.2.4 Analizzatore NO – Dati per il test di variabilità

N. prova	Valori NO <sub>x</sub> - AMS tarato ( $\hat{y}_i$ ) [mg NO <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> ]	Valori NO <sub>x</sub> - AMS tarato e normalizzato ( $\hat{y}_{i,s}$ ) [mg NO <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]	Valori NO <sub>x</sub> - SRM normalizzato ( $y_{i,s}$ ) [mg NO <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]	Differenze fra valori normalizzati ( $D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$ ) [mg NO <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]	Differenze quadratiche ( $D_i - D_{medio}$ ) <sup>2</sup> [mg NO <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]
1	57.9	78.8	78.8	0.1	0.6
2	58.4	78.3	79.6	1.4	0.3
3	57.4	77.8	79.2	1.4	0.3
4	56.8	77.5	79.0	1.6	0.5
5	56.7	77.3	78.3	1.0	0.0
6	56.8	77.0	78.1	1.1	0.1
7	56.1	76.5	76.7	0.2	0.4
8	55.9	76.4	77.2	0.9	0.0
9	57.0	76.8	77.8	0.9	0.0
10	58.0	77.6	77.9	0.4	0.2
11	58.4	77.5	78.1	0.6	0.1
12	59.6	76.0	76.5	0.5	0.1

### 5.3.2.5 Analizzatore NO – Risultati test di variabilità e test di validità della retta di taratura

Deviazione standard ( $s_D$ )	0.5	[mg NO <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]
Valore coefficiente ( $k_v$ )	0.966	[-]
Incertezza max richiesta ( $\sigma_0$ )	9.2	[mg NO <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]
$k_v * \sigma_0 * 1.5$	13.3	[mg NO <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]

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

Valore $ D $	0.8	[mg NO/Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]
Valore $t$ di Student ( $t_{0.95} * (N-1)$ )	1.8	[-]
Deviazione standard ( $s_D$ )	0.5	[mg NO/Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]
Incertezza massima richiesta ( $\sigma_0$ )	9.2	[mg NO/Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]
$t_{0.95} * (N-1) * (s_D/\sqrt{N}) + \sigma_0$	9.4	[mg NO/Nm <sup>3</sup> 15% O <sub>2</sub> ]

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

## 5.4 Calcolo dell'Indice di Accuratezza Relativo ( $I_{AR}$ )

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<sub>x</sub>, O<sub>2</sub> ottenute con gli analizzatori AMS. Per CO, NO<sub>x</sub>, i dati riportati sono quelli ottenuti dalla conversione delle misure degli analizzatori tramite le rispettive rette di taratura, mentre per O<sub>2</sub>, 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.

### 5.4.1 Analizzatore CO

Data	Ora		Sistema Misura di Riferimento (SRM) [mg/Nm <sup>3</sup> ]	Sistema Misura Emissioni (AMS) [mg/Nm <sup>3</sup> ]
07/11/2017	9:00	10:00	30.2	31.4
07/11/2017	10:00	11:00	27.7	28.5
07/11/2017	11:00	12:00	34.5	35.3
07/11/2017	12:00	13:00	31.4	31.7
07/11/2017	13:00	14:00	25.6	25.7
07/11/2017	14:00	15:00	25.3	25.5
07/11/2017	15:00	16:00	26.3	26.7
07/11/2017	16:00	17:00	26.1	26.9
07/11/2017	17:00	18:00	32.4	33.4
08/11/2017	9:00	10:00	14.9	14.7
08/11/2017	10:00	11:00	12.8	12.6
08/11/2017	11:00	12:00	12.2	12.1
08/11/2017	12:00	13:00	10.2	10.2

N° medie	13
$I_{AR}$	97.02%
$I_{AR}$ superiore all'80%: TEST SUPERATO	



## 5.4.2 Analizzatore NO<sub>x</sub>

Data	Ora		Sistema Misura di Riferimento (SRM) [mg/Nm <sup>3</sup> ]	Sistema Misura Emissioni (AMS) [mg/Nm <sup>3</sup> ]
07/11/2017	11:00	12:00	78.8	78.8
07/11/2017	12:00	13:00	79.6	78.3
07/11/2017	13:00	14:00	79.2	77.8
07/11/2017	14:00	15:00	79	77.5
07/11/2017	15:00	16:00	78.3	77.3
07/11/2017	16:00	17:00	78.1	77
07/11/2017	17:00	18:00	76.7	76.5
08/11/2017	9:00	10:00	77.2	76.4
08/11/2017	10:00	11:00	77.8	76.8
08/11/2017	11:00	12:00	77.9	77.6
08/11/2017	12:00	13:00	78.1	77.5
08/11/2017	13:00	14:00	76.5	76

N° medie	12
I <sub>AR</sub>	98.57%
I <sub>AR</sub> superiore all'80%: TEST SUPERATO	

## 5.4.3 Analizzatore O<sub>2</sub>

Data	Ora		Sistema Misura di Riferimento (SRM) [%vol.]	Sistema Misura Emissioni (AMS) [%vol.]
07/11/2017	9:00	10:00	16.63	16.55
07/11/2017	10:00	11:00	16.64	16.58
07/11/2017	12:00	13:00	16.62	16.52
07/11/2017	13:00	14:00	16.66	16.57
07/11/2017	14:00	15:00	16.68	16.6
07/11/2017	15:00	16:00	16.69	16.6
07/11/2017	16:00	17:00	16.68	16.57
07/11/2017	17:00	18:00	16.71	16.6
08/11/2017	9:00	10:00	16.66	16.61
08/11/2017	10:00	11:00	16.63	16.55
08/11/2017	11:00	12:00	16.6	16.51
08/11/2017	12:00	13:00	16.58	16.48
08/11/2017	13:00	14:00	16.4	16.3

N° medie	13
I <sub>AR</sub>	99.41%
I <sub>AR</sub> superiore all'80%: TEST SUPERATO	

## 6 CONCLUSIONI

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 la verifica dell'Indice di Accuratezza Relativo secondo il D.Lgs. 152/2006: sono pertanto idonei all'utilizzo richiesto.

## 7 RIFERIMENTI NORMATIVI

- a) UNI EN 14181:2015 – Emissioni da sorgente fissa. Assicurazione della qualità di sistemi di misurazione automatici;
- b) D. Lgs. 3 aprile 2006 n. 152 – Norme in materia ambientale e s.m.i.;
- c) 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);
- d) Piano di Monitoraggio e Controllo – data di emissione 20 luglio 2010;
- e) Comunicazione ISPRA n. 0018712 del 01/06/2011 “Definizione di modalità per l’attuazione dei Piano di Monitoraggio e Controllo (PMC). Seconda Emanazione”;
- f) 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;
- g) UNI EN 15058:2006 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in massa di monossido di carbonio (CO). Metodo spettrometria a infrarossi non dispersiva;
- h) UNI EN 14792:2006 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in massa di ossido di azoto (NO<sub>x</sub>). Metodo di riferimento: chemiluminescenza;
- i) UNI EN 14789:2006 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in volume di ossigeno (O<sub>2</sub>). Metodo di riferimento: Paramagnetismo.

## 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.
– Elenco delle prove in accreditamento ACCREDIA – sede Piacenza	3 pagg.
– Certificati di taratura mass flow del diluitore 057212	2 pagg.
– Rapporti verifiche di linearità analizzatori	8 pagg.