

Cliente ENEL Produzione S.p.A.

Oggetto Verifiche degli analizzatori di CO, SO₂, polveri, NH₃, TOC del Sistema di Misura Emissioni del gruppo 2 della centrale "Grazia Deledda" di Sulcis, ai sensi della norma UNI EN 14181:2005 – Procedura AST

Ordine Accordo Quadro n. 8400060396
Attingimento n. 4000364390

Note Rev. 0 (AG14ESS011 – Lettera di trasmissione B4019766)

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

N. pagine 19 **N. pagine fuori testo** 50

Data 01/08/2014

Elaborato EMS - Filippini Stefano
B4007524 554984 AUT

Verificato EMS - Sala Maurizio
B4007524 3741 VER

Approvato EMS - Filippini Stefano (Project Manager)
B4007524 554984 APP

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)	5
4	DESCRIZIONE DELLE VERIFICHE EFFETTUATE	5
4.1	Introduzione	5
4.2	Test preliminari alla AST	5
4.3	Prova di assicurazione qualità AST	6
5	RISULTATI.....	9
5.1	Test preliminari alla AST	9
5.1.1	Allineamento e pulizia	9
5.1.2	Sistema di campionamento	9
5.1.3	Documentazione e registrazioni	9
5.1.4	Modalità di gestione.....	9
5.1.5	Test di tenuta.....	10
5.1.6	Controllo dello zero e dello span	10
5.1.7	Tempo di risposta	10
5.1.8	Verifica interferenza.....	10
5.1.9	Deriva dello zero e dello span: audit	11
5.1.10	Verifiche di linearità	11
5.2	Prova di assicurazione qualità "AST"	11
5.2.1	Analizzatore CO.....	11
5.2.2	Analizzatore SO ₂	13
5.2.3	Analizzatore Polveri.....	15
5.2.4	Analizzatore NH ₃	17
5.2.5	Analizzatore TOC.....	18
6	CONCLUSIONI.....	18
7	RIFERIMENTI NORMATIVI.....	19
ALLEGATI AL RAPPORTO B4007524		
–	Certificato TUV analizzatori Siemens Oxymat/Ultramat 6	3 pagg.
–	Certificato mCERTS analizzatori Siemens Oxymat/Ultramat 6	9 pagg.
–	Certificato mCERTS analizzatore Siemens LDS6	7 pagg.
–	Certificato TUV analizzatore Sick Dusthunter SB100	8 pagg.
–	Certificato mCERTS analizzatore Sick Dusthunter SB100	6 pagg.
–	Certificato di accreditamento ACCREDIA	2 pagg.
–	Elenco delle prove in accreditamento ACCREDIA – sede PC	3 pagg.
–	Rapporti verifiche di linearità analizzatori	11 pagg.

STORIA DELLE REVISIONI

Numero revisione	Data	Protocollo	Lista delle modifiche e/o dei paragrafi modificati
0	01/08/2014	B4007524	Prima emissione

1 OGGETTO E SCOPO

ENEL Produzione S.p.A. ha richiesto a CESI l'effettuazione delle verifiche degli analizzatori dei Sistemi di Misura Emissioni installati sui gruppi 2 e 3 della centrale termoelettrica di Sulcis. Come previsto nell'Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA) dell'impianto, le verifiche sono state eseguite secondo la procedura AST ai sensi della norma UNI EN 14181:2005.

Il presente documento contiene i risultati delle prove AST eseguite sugli analizzatori di CO, SO₂, polveri, NH₃ installati nel Sistema di Misura Emissioni (AMS) del gruppo 2. Sull'analizzatore di NO_x è stata eseguita una nuova applicazione della procedura QAL2, i cui risultati sono riportati nel Rapporto B4015314.

Sull'analizzatore di TOC, nel 2013 non è stato possibile applicare la procedura QAL2, avendo ottenuto unicamente dati inferiori ai limiti di rilevabilità strumentali; pertanto, nel corso della campagna oggetto del presente Rapporto sono state unicamente effettuate delle misure con il Metodo di Riferimento, senza effettuare alcuna ulteriore elaborazione.

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 B4007526, emesso sotto marchio ACCREDIA come richiesto dalla norma UNI EN 14181:2005, 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.

DATI GENERALI DELL'IMPIANTO	
Ragione sociale:	ENEL Produzione S.p.A.
Impianto:	Centrale termoelettrica Sulcis "Grazia Deledda"
Indirizzo:	Località Portovesme – Portoscuso (CI)
Processo produttivo:	Combustione carbone e biomassa
Tipologia di prodotti:	Energia elettrica

DATI DEL PUNTO DI EMISSIONE	
Specifiche tecniche indicative	
Punto di emissione oggetto della verifica:	Camino gruppo 2 (Punto di Emissione "Camino E2")
Forma della sezione del condotto:	Circolare in posizione verticale
Dimensioni interne del condotto:	Diametro = 4.5 m
Portata fumi nominale del punto di emissione:	~ 1'100'000 Nm ³ /h al 6% O ₂
Sistemi di abbattimento	
Camera di combustione a letto fluido (CFB Technology), con introduzione di calcare e ammoniaca per l'abbattimento di SO ₂ e NO _x	
Filtro a manica	

PUNTO DI CAMPIONAMENTO	
Identificazione del punto di campionamento:	Camino gruppo 2
Accessibilità al punto di emissione oggetto della verifica:	Montacarichi, scale, piattaforma di lavoro
Forma del condotto:	Circolare in posizione verticale
Dimensione del condotto:	Diametro = 4.5 m

2.1 Limiti di emissione

I limiti di emissione applicabili al gruppo termoelettrico 2, indicati nel Parere Istruttorio dell'Autorizzazione Integrata Ambientale, sono riassunti nella tabella seguente. Tali limiti si applicano in accordo a quanto prescritto dal D.Lgs 152/2006, Parte V, All. II, punto 5.3.

Parametro	Limite [mg/Nm ³ @6% O ₂]	Base temporale
CO	150	Media giornaliera
SO ₂	200 ÷ 400 ¹	
Polveri	20	
NH ₃	10	
TOC	50	

¹ Il valore limite, pari a 200 mg/Nm³, viene aumentato di 10 mg/Nm³ per ogni punto percentuale di carbone del Sulcis impiegato, rispetto al totale su base oraria, fino ad un massimo di 400 mg/Nm³. Nel periodo di esecuzione delle prove il gruppo è stato esercito impiegando unicamente carbone estero e biomassa, pertanto era applicabile un limite di 200 mg/Nm³.

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 2 sottoposti a verifica.

Modello	Costruttore	Parametro misurato	Principio di misura	Fondo scala	N° matricola
Oxymat 6	Siemens	O ₂	Paramagnetismo	25 % _{vol.}	N1-A7-177
Ultramat 6	Siemens	SO ₂	NDIR	800 mg/Nm ³	N1-D1-818
Ultramat 6	Siemens	CO	NDIR	500 mg/Nm ³	N1-A7-172
Dusthunter SB100	Sick	Polveri	Scatterizzazione	0 ÷ 100%	C.O. 13188561 MCU 13188541
LDS6	Siemens	NH ₃	Laser	20 mg/Nm ³	N1-D1-201335
Aries	NIRA	TOC	FID	200 mg C/Nm ³	1101

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; le norme di riferimento sono la UNI EN 14181:2005 e la UNI EN 13284-2:2005, che costituisce un'integrazione della prima nel caso dei Sistemi di Misura in continuo della concentrazione di polveri.

4.2 Test preliminari alla AST

La procedura AST prevede l'esecuzione di alcuni test preliminari, descritti nell'Appendice A della norma UNI EN 14181:2005.

I test applicabili sono i seguenti:

- Verifica allineamento e pulizia (solo per gli analizzatori non estrattivi: misuratori polveri e NH₃);
- Verifica del sistema di campionamento (solo per gli analizzatori estrattivi);
- Analisi della documentazione e delle registrazioni del Sistema di Misura delle Emissioni;
- Valutazione delle modalità di gestione;
- Prova di tenuta della linea di campionamento (solo per gli analizzatori estrattivi);
- Verifiche delle letture di zero e di span;
- Verifica del tempo di risposta;
- Deriva dello zero e dello span: audit;
- Verifica interferenze;
- Verifica della linearità della risposta strumentale.

I risultati dei test preliminari sono riportati nel §5.1.

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 14181:2005.

La procedura è stata applicata per valutare le prestazioni degli analizzatori di gas (CO, SO₂, polveri, NH₃) installati nel Sistema di Misura delle Emissioni. Per l'analizzatore di TOC, non essendo stato possibile applicare nel 2013 la procedura QAL2 (si veda doc. 7r)), sono state eseguiti unicamente i test preliminari e le misure con metodo di riferimento (UNI EN 12619:2013) in parallelo all'analizzatore d'impianto.

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, a seconda del composto, è stato necessario misurare uno o più dei seguenti parametri ausiliari:

- contenuto di O₂ nei fumi, mediante analizzatore automatico paramagnetico, in accordo alla UNI EN 14789:2006;
- umidità dei fumi, mediante il metodo manuale gravimetrico descritto nella norma UNI EN 14790:2006;
- temperatura e pressione fumi, in accordo alle norme UNI EN 13284-1:2003 e UNI 10169:2001.

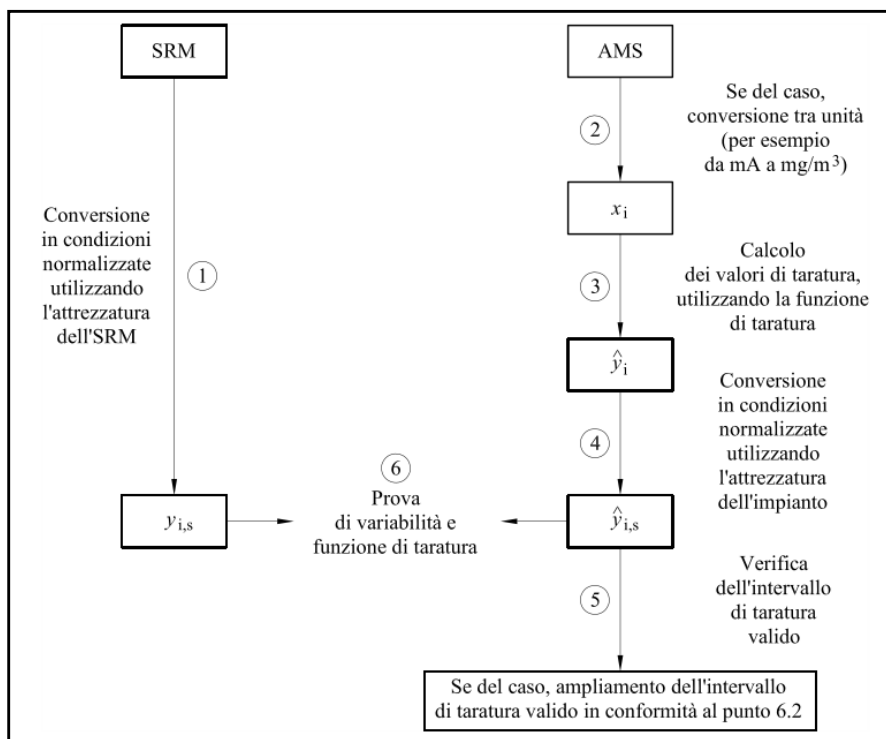
I Metodi di Misura di Riferimento utilizzati sono quelli indicati nella Comunicazione ISPRA n. 0018712 del 01/06/2011 e nel Piano di Monitoraggio e Controllo della centrale:

- UNI EN 15058:2006, per il monossido di carbonio CO (analizzatore automatico a tecnica NDIR – spettrometria a infrarossi non dispersiva);
- UNI EN 13284-1:2003, per le polveri (metodo manuale gravimetrico);
- UNI EN 14791:2006, per il biossido di zolfo SO₂ (metodo con campionamento manuale e analisi mediante cromatografia ionica);
- EPA ctm-027 1997, per l'ammoniaca NH₃ (metodo con campionamento manuale e analisi mediante cromatografia ionica).

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, 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 le polveri totali: 30%;
 - per il biossido di zolfo: 20%;
 - per il monossido di carbonio: 10%;
 - per l'ammoniaca non viene specificato nel D. Lgs 152/2006 un limite di incertezza; in mancanza di specifiche indicazioni nel PMC AIA, viene considerato un valore pari al 40%, come indicato nelle Linee Guida ISPRA per i gestori dei Sistemi di Monitoraggio in continuo delle emissioni (rif. 7e)).Per O₂ 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, SO₂, polveri e NH₃, pertanto si tiene conto di eventuali errori nella loro misura mediante i test di variabilità per CO, SO₂, polveri e NH₃.
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 14181:2005.
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 14181:2005 (§6.5) è possibile proporre all'Autorità Competente l'estensione del range di validità della retta fino al massimo valore misurato (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:



5 RISULTATI

5.1 Test preliminari alla AST

5.1.1 Allineamento e pulizia

Questo test è applicabile unicamente agli analizzatori non estrattivi ("in-situ"): nel caso in esame, quindi, riguarda i misuratori in continuo di polveri e di ammoniaca.

La verifica è stata eseguita con il supporto del personale di centrale, ed ha avuto esito positivo.

5.1.2 Sistema di campionamento

Questo test è applicabile, per definizione, unicamente agli analizzatori di tipo estrattivo.

Il sistema di campionamento a servizio degli analizzatori estrattivi (NO_x, SO₂, CO, O₂) consta delle seguenti componenti principali:

- Sonda di prelievo con box riscaldato esterno contenente un filtro, per togliere le polveri presenti nel gas campionato;
- Linea riscaldata per il trasporto del gas dalla sonda agli analizzatori posti all'interno di una cabina termostata;
- Sistema di deumidificazione del gas, di prelievo e di invio agli analizzatori.

Prima di iniziare le misure previste dalla AST è stata effettuata un'ispezione visiva dei sistemi di campionamento: tutte le componenti visibili sono risultate in buone condizioni.

5.1.3 Documentazione e registrazioni

È stata verificata la disponibilità dei seguenti documenti:

- Manuali utente;
- Certificazioni TUV e/o mCERTS dei seguenti strumenti:
 - Analizzatori di CO, NO, SO₂ Siemens Ultramat 6;
 - Analizzatore di O₂ Siemens Oxymat 6;
 - Analizzatore di NH₃ Siemens LDS 6;
 - Analizzatore di polveri Sick Dusthunter SB100;
- Registri di manutenzione.

5.1.4 Modalità di gestione

La strumentazione non estrattiva è collocata all'interno della ciminiera a quota 64 metri, ed è pertanto ben protetta dagli agenti esterni e facilmente raggiungibile mediante montacarichi o scale.

Gli analizzatori di tipo estrattivo sono collocati in una cabina termostata posta a quota piano campagna; la collocazione garantisce:

- Un facile ed agevole accesso agli analizzatori;
- Il completo riparo dagli agenti atmosferici;
- Il mantenimento di una temperatura di lavoro costante, tale da garantire un funzionamento stabile degli analizzatori, mediante impianto di condizionamento.

Le miscele certificate utilizzate per la taratura periodica degli analizzatori sono disponibili in un apposito vano della cabina.

La fornitura delle parti di ricambio e gli interventi di manutenzione in caso di guasto vengono garantiti dalla ditta incaricata della manutenzione della strumentazione.

5.1.5 Test di tenuta

La tenuta della linea di prelievo utilizzata dagli analizzatori estrattivi è stata verificata immettendo azoto in eccesso all'estremità della linea, e verificando l'azzeramento della concentrazione segnata dall'analizzatore di O₂.

5.1.6 Controllo dello zero e dello span

Lo zero e lo span degli analizzatori estrattivi vengono periodicamente controllati (frequenza settimanale) dal personale ENEL Produzione.

Sono inoltre stati verificati prima dell'effettuazione delle misure per la procedura AST, nel corso delle verifiche di linearità.

5.1.7 Tempo di risposta

Per gli analizzatori estrattivi, la verifica del tempo di risposta è stata eseguita contestualmente alle verifiche di linearità, inviando ad ogni analizzatore una miscela di zero (azoto in bombola) ed una di span e misurando il tempo impiegato per il raggiungimento del 90% della risposta finale (t_{90}). I tempi di risposta osservati sono risultati inferiori ai massimi valori ammessi nella certificazione QAL1 per questo tipo di strumenti (200 s).

5.1.8 Verifica interferenza

Nella norma UNI EN 14181:2005 non viene specificata alcuna procedura applicativa per la verifica delle interferenze; il test è stato effettuato secondo la metodica di seguito descritta, che trae spunto dal metodo descritto nella norma UNI EN 15267:3-2007 (rif. 7i)). Poiché gli analizzatori oggetto di verifica sono preceduti dal trattamento di deumidificazione del gas, e tenuto conto della tipologia di emissione gassosa che essi devono monitorare, sono state valutate unicamente le interferenze su ciascuna misura causate dai seguenti composti:

- Per l'analizzatore di CO sono stati considerati come possibili interferenti NO, SO₂, O₂;
- Per l'analizzatore di SO₂ sono stati considerati come possibili interferenti CO, NO, O₂;
- Per l'analizzatore di O₂ sono stati considerati come possibili interferenti NO, CO, SO₂.

Per ciascun analizzatore la verifica di interferenza è stata eseguita sia in corrispondenza della concentrazione di zero, sia in corrispondenza della concentrazione di span (pari a circa l'80% della scala di misura dell'analizzatore).

La procedura di verifica seguita per l'interferenza di zero è descritta nei punti seguenti. La procedura applicata per la verifica dell'interferenza di span è del tutto analoga, essendo sufficiente utilizzare una miscela contenente una concentrazione di span anziché l'azoto:

1. Viene inviato azoto all'analizzatore oggetto di verifica, e viene registrata la corrispondente lettura;
2. Viene inviata all'analizzatore oggetto di verifica la miscela contenente azoto e la prima sostanza interferente, e viene registrata la corrispondente lettura;
3. Viene calcolata la differenza fra la lettura media dell'analizzatore in presenza dell'interferente e quella ottenuta con il solo azoto. Tale differenza può avere segno positivo o negativo;
4. La differenza ottenuta al punto precedente viene divisa per il fondo scala certificato dello strumento ed espressa in percentuale;
5. Si ripetono i passaggi da 1 a 4 per la seconda sostanza interferente;
6. Si sommano fra loro i valori di interferenza relativa percentuale (vedere punto 4) con segno positivo e quelli con segno negativo;

7. Fra i due valori ottenuti al punto precedente si considera quello in valore assoluto più grande, che costituisce l'interferenza da confrontare con il valore limite. Quest'ultimo è stato posto pari a 4% del fondo scala certificato, come previsto nella norma da cui è stato tratto questo metodo di verifica (UNI EN 15267-3:2007).

La verifica è stata superata da tutti gli analizzatori sottoposti a verifica, poiché in tutti i casi è rispettato il requisito specificato nel precedente punto 7.

5.1.9 Deriva dello zero e dello span: audit

L'impianto ha attuato la procedura QAL3 sugli analizzatori di CO, NO_x, SO₂, O₂ del Sistema di Misura Emissioni.

5.1.10 Verifiche di linearità

I risultati delle verifiche di linearità eseguite sugli analizzatori oggetto di verifica sono riportati in allegato al presente Rapporto.

Per gli analizzatori estrattivi, le verifiche sono state eseguite utilizzando miscele in bombola certificate ed un diluitore, mentre per gli analizzatori di polveri e di ammoniaca le verifiche sono state effettuate con i kit forniti dai produttori degli strumenti.

L'esito delle verifiche è positivo, dato che i residui relativi sono risultati in tutti i casi inferiori al 5%, massimo valore ammesso nella norma UNI EN 14181:2005.

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, SO₂, polveri, NH₃ del Sistema di Misura Emissioni del gruppo 2.

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 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.

Sono infine riportati i risultati delle misure in parallelo (AMS, SRM) di TOC.

5.2.1 Analizzatore CO

5.2.1.1 Analizzatore CO – Parametri retta di taratura

Data di determinazione della retta	09/07/2013	
Stima pendenza retta (b^{\wedge})	0.98	[-]
Stima intercetta retta (a^{\wedge})	0.38	[mg/Nm ³]
Range superiore intervallo di taratura valido	245.38	[mg/Nm ³ @6% O ₂]

5.2.1.2 Analizzatore CO – Risultati delle misure in parallelo

N. prova	Data	Ora (orario legale)		AMS		Sistema di Misura di Riferimento (SRM)	
		Inizio	Fine	CO	O ₂	CO	O ₂
				[mg/Nm ³]	[% vol., gas secco]	[mg/Nm ³]	[% vol., gas secco]
1	20/05/14	07:00	08:00	28.7	11.70	28.7	11.35
2	20/05/14	08:00	09:00	23.6	11.70	23.5	11.37
3	20/05/14	09:00	10:00	17.2	11.70	17.1	11.36
4	20/05/14	10:00	11:00	20.3	11.90	20.2	11.56
5	20/05/14	11:00	12:00	20.4	11.90	20.3	11.53
6	20/05/14	12:00	13:00	23.3	11.80	23.2	11.31
7	20/05/14	13:00	14:00	20.4	11.80	20.3	11.35
8	20/05/14	14:00	15:00	20.6	11.60	20.4	11.23
9	20/05/14	15:00	16:00	20.2	11.40	20.0	11.14

5.2.1.3 Analizzatore CO – Intervallo di taratura valido

Massimo valore AMS tarato normalizzato	46.0	[mg/Nm ³ @6% O ₂]
N° misure entro intervallo di taratura valido	9	
Range inferiore e superiore dell'intervallo di taratura valido per l'AMS in condizioni normalizzate ²	0	[mg/Nm ³ @6% O ₂]
	245.4	

5.2.1.4 Analizzatore CO – Dati per il test di variabilità

N. prova	Valori CO - AMS tarato	Valori CO - AMS tarato e normalizzato	Valori CO - SRM normalizzato	Differenze fra valori normalizzati	Differenze quadratiche
	(\hat{y}_i)	($\hat{y}_{i,s}$)	($y_{i,s}$)	($D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$)	($D_i - D_{media}$) ²
	[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³ 6% O ₂]	[mg/Nm ³ 6% O ₂]	[mg/Nm ³ 6% O ₂]	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
1	28.5	46.0	44.6	-1.4	0.0
2	23.5	37.9	36.6	-1.3	0.0
3	17.2	27.8	26.6	-1.2	0.1
4	20.3	33.4	32.1	-1.3	0.0
5	20.4	33.6	32.2	-1.4	0.0
6	23.2	37.8	35.9	-1.9	0.3
7	20.4	33.2	31.6	-1.7	0.1
8	20.6	32.8	31.3	-1.5	0.0
9	20.2	31.5	30.4	-1.1	0.1

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)	0.3	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
Valore coefficiente (k_v)	0.9555	[-]
Incertezza max richiesta (σ_0)	7.7	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
$k_v * \sigma_0 * 1.5$	11.0	[mg/Nm ³ 6% O ₂]

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

Valore $ D $	1.4	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
Valore t di Student ($t_{0.95} * (N-1)$)	1.9	[-]
Deviazione standard (s_D)	0.3	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
Incertezza massima richiesta (σ_0)	7.7	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
$t_{0.95} * (N-1) * (s_D/\sqrt{N}) + \sigma_0$	7.9	[mg/Nm ³ 6% 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 SO₂

5.2.2.1 Analizzatore SO₂ – Parametri retta di taratura

Data di determinazione della retta	18/07/2013	
Stima pendenza retta (b^A)	0.98	[-]
Stima intercetta retta (\hat{a})	4.92	[mg/Nm ³]
Range superiore intervallo di taratura valido	786.48	[mg/Nm ³ @6% O ₂]

5.2.2.2 Analizzatore SO₂ – Risultati delle misure in parallelo

N. prova	Data	Ora (orario legale)		AMS		Sistema di Misura di Riferimento (SRM)	
		Inizio	Fine	SO ₂	O ₂	SO ₂	O ₂
				[mg/Nm ³]	[% vol., gas secco]	[mg/Nm ³]	[% vol., gas secco]
1	21/05/14	09:25	10:25	84.0	11.49	79.7	11.17
2	21/05/14	10:33	11:33	99.0	11.44	99.0	11.08
3	21/05/14	11:44	12:44	118.4	11.36	121.2	11.00
4	21/05/14	12:47	14:00	94.0	11.40	93.7	11.02
5	21/05/14	14:05	15:05	77.8	11.37	75.9	10.96
6	21/05/14	15:10	16:10	81.1	11.31	87.8	10.95

5.2.2.3 Analizzatore SO₂ – Intervallo di taratura valido

Massimo valore AMS tarato normalizzato	188.3	[mg/Nm ³ @6% O ₂]
N° misure entro intervallo di taratura valido	6	
Range inferiore e superiore dell'intervallo di taratura valido per l'AMS in condizioni normalizzate ³	0	[mg/Nm ³ @6% O ₂]
	786.48	

5.2.2.4 Analizzatore SO₂ – Dati per il test di variabilità

N. prova	Valori SO ₂ - AMS tarato (\hat{y}_i) [mg/Nm ³]	Valori SO ₂ - AMS tarato e normalizzato ($\hat{y}_{i,s}$) [mg/Nm ³ 6% O ₂]	Valori SO ₂ - SRM normalizzato ($y_{i,s}$) [mg/Nm ³ 6% O ₂]	Differenze fra valori normalizzati ($D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$) [mg/Nm ³ 6% O ₂]	Differenze quadratiche ($D_i - D_{medio}$) ² [mg/Nm ³ 6% O ₂]
1	87.3	137.6	121.6	-16.0	44.6
2	101.9	159.9	149.6	-10.2	0.8
3	121.0	188.3	181.9	-6.4	8.5
4	97.0	151.6	140.8	-10.8	2.1
5	81.1	126.3	113.4	-13.0	13.2
6	84.4	130.7	131.0	0.4	94.5

5.2.2.5 Analizzatore SO₂ – Risultati test di variabilità e test di validità della retta di taratura

Deviazione standard (s_D)	5.7	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
Valore coefficiente (k_v)	0.9281	[-]
Incertezza max richiesta (σ_0)	20.4	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
$k_v * \sigma_0 * 1.5$	28.4	[mg/Nm ³ 6% O ₂]

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

Valore $ D $	9.3	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
Valore t di Student ($t_{0.95} * (N-1)$)	2.0	[-]
Deviazione standard (s_D)	5.7	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
Incertezza massima richiesta (σ_0)	20.4	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
$t_{0.95} * (N-1) * (s_D/\sqrt{N}) + \sigma_0$	25.1	[mg/Nm ³ 6% 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).

5.2.3 Analizzatore Polveri

5.2.3.1 Analizzatore Polveri – Parametri retta di taratura

Data di determinazione della retta	11/07/2014	
Stima pendenza retta (b^A)	0.66	[-]
Stima intercetta retta (a)	-0.05	[mg/Nm ³]
Range superiore intervallo di taratura valido	19.01	[mg/Nm ³ @6% O ₂]

5.2.3.2 Analizzatore Polveri – Risultati delle misure in parallelo

N. prova	Data	Ora (orario legale)		AMS	SRM ^(§)
		Inizio	Fine	Polveri	Polveri
				[%]	[mg/m ³]
1	20/05/14	09:09	10:09	6.6	5.2
2	20/05/14	10:24	11:24	5.2	3.6
3	20/05/14	11:35	12:35	5.3	3.9
4	20/05/14	12:51	14:15	5.1	3.4
5	20/05/14	14:21	15:21	5.0	3.6
6	20/05/14	15:38	16:38	6.3	4.4

(§) I risultati SRM sono riferiti alle condizioni di temperatura, umidità, pressione, contenuto di O₂ effettive.

N. prova	AMS			
	Temperatura (t_i)	Pressione (p_i)	Umidità assoluta (h_i)	Contenuto O ₂ (O_i)
	[°C]	[hPa]	[%vol]	[%vol, gas secco]
1	110.2	1006	8.87	11.72
2	111.8	1007	8.52	11.91
3	111.9	1007	9.04	11.85
4	111.7	1006	9.18	11.80
5	113.9	1007	9.51	11.60
6	115.0	1007	9.55	11.58

N. prova	Sistema di Misura di Riferimento (SRM)			
	Temperatura (t_i)	Pressione (p_i)	Umidità assoluta (h_i)	Contenuto O ₂ (O_i)
	[°C]	[hPa]	[%vol]	[%vol, gas secco]
1	113.3	1005	8.64	11.42
2	115.2	1006	8.01	11.60
3	114.9	1006	8.22	11.39
4	115.1	1006	8.19	11.34
5	117.3	1006	8.30	11.17
6	118.3	1006	8.31	11.22

5.2.3.3 Analizzatore Polveri – Intervallo di taratura valido

Massimo valore AMS tarato normalizzato	10.8	[mg/Nm ³ @6% O ₂]
N° misure entro intervallo di taratura valido	6	
Range inferiore e superiore dell'intervallo di taratura valido per l'AMS in condizioni normalizzate ⁴	0	[mg/Nm ³ @6% O ₂]
	19.01	

5.2.3.4 Analizzatore Polveri – Dati per il test di variabilità

N. prova	Valori Polveri - AMS tarato (\hat{y}_i)	Valori Polveri - AMS tarato e normalizzato ($\hat{y}_{i,s}$)	Valori Polveri - 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/m ³]	[mg/Nm ³ 6% O ₂]	[mg/Nm ³ 6% O ₂]	[mg/Nm ³ 6% O ₂]	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
1	4.3	10.8	12.7	1.8	1.5
2	3.4	8.6	8.9	0.3	0.1
3	3.5	8.9	9.4	0.6	0.0
4	3.3	8.4	8.3	-0.1	0.4
5	3.2	8.2	8.7	0.5	0.0
6	4.1	10.3	10.7	0.4	0.1

5.2.3.5 Analizzatore Polveri – Risultati test di variabilità e test di validità della retta di taratura

Deviazione standard (s_D)	0.6	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
Valore coefficiente (k_v)	0.9281	[-]
Incertezza max richiesta (σ_0)	3.1	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
$k_v * \sigma_0 * 1.5$	4.3	[mg/Nm ³ 6% O ₂]

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

Valore $ D $	0.6	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
Valore t di Student ($t_{0.95} * (N-1)$)	2.0	[-]
Deviazione standard (s_D)	0.6	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
Incertezza massima richiesta (σ_0)	3.1	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
$t_{0.95} * (N-1) * (s_D/\sqrt{N}) + \sigma_0$	3.6	[mg/Nm ³ 6% 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.

⁴ 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).

5.2.4 Analizzatore NH_3

5.2.4.1 Analizzatore NH_3 – Parametri retta di taratura

Data di determinazione della retta	18/07/2013	
Stima pendenza retta (b^A)	1.03	[-]
Stima intercetta retta (\hat{a})	-0.13	[mg/Nm ³]
Range superiore intervallo di taratura valido	22.58	[mg/Nm ³ @6% O ₂]

5.2.4.2 Analizzatore NH_3 – Risultati delle misure in parallelo

N. prova	Data	Ora (orario legale)		AMS		Sistema di Misura di Riferimento (SRM)	
				NH ₃	O ₂	NH ₃	O ₂
		Inizio	Fine	[mg/Nm ³]	[% vol., gas secco]	[mg/Nm ³]	[% vol., gas secco]
1	21/05/14	09:25	10:25	0.0	11.49	0.2	11.17
2	21/05/14	10:33	11:33	0.0	11.44	0.2	11.08
3	21/05/14	11:44	12:44	0.2	11.36	0.2	11.00
4	21/05/14	12:47	14:00	0.3	11.40	0.2	11.02
5	21/05/14	14:05	15:05	0.3	11.37	0.2	10.96
6	21/05/14	15:10	16:10	0.2	11.31	0.2	10.95

5.2.4.3 Analizzatore NH_3 – Intervallo di taratura valido

Massimo valore AMS tarato normalizzato	0.3	[mg/Nm ³ @6% O ₂]
N° misure entro intervallo di taratura valido	6	
Range inferiore e superiore dell'intervallo di taratura valido per l'AMS in condizioni normalizzate ⁵	0	[mg/Nm ³ @6% O ₂]
	22.58	

5.2.4.4 Analizzatore NH_3 – Dati per il test di variabilità

N. prova	Valori NH ₃ - AMS tarato	Valori NH ₃ - AMS tarato e normalizzato	Valori NH ₃ - SRM normalizzato	Differenze fra valori normalizzati	Differenze quadratiche
	(\hat{y}_i)	($\hat{y}_{i,s}$)	($y_{i,s}$)	($D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$)	($D_i - D_{media}$) ²
	[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³ 6% O ₂]	[mg/Nm ³ 6% O ₂]	[mg/Nm ³ 6% O ₂]	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
1	-0.1	-0.2	0.3	0.5	0.1
2	-0.1	-0.2	0.3	0.5	0.1
3	0.0	0.1	0.3	0.2	0.0
4	0.2	0.3	0.3	0.0	0.1
5	0.1	0.2	0.3	0.1	0.0
6	0.1	0.1	0.3	0.2	0.0

⁵ 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).

5.2.4.5 Analizzatore NH_3 – Risultati test di variabilità e test di validità della retta di taratura

Deviazione standard (s_D)	0.2	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
Valore coefficiente (k_v)	0.9281	[-]
Incertezza max richiesta (σ_0)	2.0	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
$k_v * \sigma_0 * 1.5$	2.8	[mg/Nm ³ 6% O ₂]

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

Valore $ D $	0.2	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
Valore t di Student ($t_{0.95} * (N-1)$)	2.0	[-]
Deviazione standard (s_D)	0.2	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
Incertezza massima richiesta (σ_0)	2.0	[mg/Nm ³ 6% O ₂]
$t_{0.95} * (N-1) * (s_D/\sqrt{N}) + \sigma_0$	2.2	[mg/Nm ³ 6% 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.

5.2.5 Analizzatore TOC

5.2.5.1 Analizzatore TOC – Risultati delle misure in parallelo

N. prova	Data	Ora (orario legale)		AMS	Sistema di Misura di Riferimento (SRM)
		Inizio	Fine	TOC [mg/Nm ³]	TOC [mg/Nm ³]
1	20/05/14	11:00	12:00	0.0	< 0.4
2	20/05/14	12:00	13:00	0.0	< 0.4
3	20/05/14	13:00	14:00	0.0	< 0.4
4	20/05/14	14:00	15:00	0.0	< 0.4
5	20/05/14	15:00	16:00	0.0	< 0.4

Tutte le misure di TOC effettuate con la strumentazione SRM sono risultate inferiori al limite di rilevabilità. Il risultato, analogo a quello ottenuto nel corso delle verifiche eseguite nel 2013 (cfr. rif. 7r)), conferma l'impossibilità di determinare la retta di taratura per tale analizzatore.

6 CONCLUSIONI

Tutti gli analizzatori sottoposti a verifica hanno superato con successo i test previsti dalla norma UNI EN 14181:2005 (test di variabilità e test di validità della retta di taratura), e sono pertanto idonei all'utilizzo richiesto.

7 RIFERIMENTI NORMATIVI

- a) UNI EN 14181:2005 – Emissioni da sorgente fissa. Assicurazione della qualità di sistemi di misurazione automatici;
- b) UNI EN 13284-2:2005 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in massa di polveri in basse concentrazioni - Parte 2: Sistemi di misurazione automatici;
- c) D. Lgs. 3 aprile 2006 n. 152 – Norme in materia ambientale e s.m.i.;
- d) D. Lgs. 4 marzo 2014 n. 46 – Attuazione della direttiva 2010/75/UE relativa alle emissioni industriali (prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento);
- e) ISPRA, "Guida tecnica per i gestori dei Sistemi di Monitoraggio in continuo delle Emissioni in atmosfera (SME)" – Aggiornamento 2012;
- f) Autorizzazione integrata ambientale per l'esercizio delle centrali termoelettriche di Portoscuso e del Sulcis – "Grazia Deledda" della società ENEL Produzione S.p.A. site nel comune di Portoscuso (CI) – Protocollo DVA_DEC – 2011 – 0000579 del 31/10/2011;
- g) Piano di Monitoraggio e Controllo – data di emissione 5 luglio 2011;
- h) Comunicazione ISPRA n. 0018712 del 01/06/2011 "Definizione di modalità per l'attuazione del Piano di Monitoraggio e Controllo (PMC). Seconda Emanazione";
- i) 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;
- j) UNI EN 14789:2006 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in volume di ossigeno (O₂). Metodo di riferimento: Paramagnetismo;
- k) UNI EN 15058:2006 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in massa di monossido di carbonio (CO). Metodo spettrometria a infrarossi non dispersiva;
- l) UNI EN 13284-1:2003 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in massa di polveri in basse concentrazioni - Metodo manuale gravimetrico;
- m) UNI 10169:2001 – Determinazione della velocità e della portata di flussi gassosi convogliati per mezzo del tubo di Pitot;
- n) UNI EN 14790:2006 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione del vapore acqueo in condotti;
- o) UNI EN 14791:2006 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in massa di diossido di zolfo - metodo di riferimento;
- p) EPA ctm-027 1997 – Procedure for collection and analysis of ammonia in stationary sources;
- q) UNI EN 12619:2013 – Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione di massa del carbonio organico totale in forma gassosa - Metodo in continuo con rivelatore a ionizzazione di fiamma;
- r) Rapporto di Prova ASP13EMIRP186-00 del 23/09/2013 – Centrale di Sulcis Gruppo SU2 Luglio 2013: Verifica del Sistema di Misura Emissioni, ai sensi della norma UNI EN 14181:2005 (QAL2).

ALLEGATI AL RAPPORTO B4007524

–	Certificato TUV analizzatori Siemens Oxymat/Ultramat 6	3 pagg.
–	Certificato mCERTS analizzatori Siemens Oxymat/Ultramat 6	9 pagg.
–	Certificato mCERTS analizzatore Siemens LDS6	7 pagg.
–	Certificato TUV analizzatore Sick Dusthunter SB100	8 pagg.
–	Certificato mCERTS analizzatore Sick Dusthunter SB100	6 pagg.
–	Certificato di accreditamento ACCREDIA	2 pagg.
–	Elenco delle prove in accreditamento ACCREDIA – sede Piacenza	3 pagg.
–	Rapporti verifiche di linearità analizzatori	11 pagg.