



Spett.le

A2A GENCOGAS S.p.A

Centrale Termoelettrica di Cassano d'Adda

Via Trecella, 19

20062 Cassano d'Adda (MI)

c.a. Egr. Ing. Sergio Bargiacchi

Cabiate, 29 Marzo 2019

Facciamo riferimento agli accordi intercorsi per trasmetterVi, in allegato, la revisione della relazione tecnica a seguito dell'indagine analitica ai punti di emissione in atmosfera E1 (da Gruppo 5 - Turbogas TG5), E2 (da Gruppo 6 - Turbogas TG6), E5 (da GVA - Generatore di Vapore Ausiliario), effettuata nel periodo 02÷09/03/2017 presso la Vostra Centrale di Cassano d'Adda (MI).

Obiettivo principale dell'indagine è stato l'applicazione dei procedimenti "QAL2" o "AST" dei sistemi di misura automatici installati a presidio delle suddette emissioni in atmosfera, come descritto nella norma UNI EN 14181:2015.

La presente revisione si è resa necessaria per rettificare quanto riportato in tabella "Dati relativi alle emissioni e al luogo di campionamento" a pag. 4 di 33 del documento, in particolare per quanto riguarda l'area della sezione di misurazione al camino del TG6.

Tale modifica non comporta in alcun modo ulteriori variazioni di quanto riportato nel report, negli allegati e nei commenti ai risultati ottenuti.

A Vostra disposizione per ogni chiarimento e per quant'altro Vi potesse occorrere, cogliamo l'occasione per porgerVi i nostri migliori saluti.

IL TECNICO INCARICATO

Debora Terlizzi



A2A Gencogas S.p.A.

Centrale Termoelettrica di Cassano d'Adda (MI)

INDAGINE ANALITICA AI PUNTI DI EMISSIONE IN ATMOSFERA

E1 (DA GRUPPO 5 - TURBOGAS TG5),

E2 (DA GRUPPO 6 - TURBOGAS TG6),

E5 (DA GVA - GENERATORE DI VAPORE AUSILIARIO),

EFFETTUATA NEL PERIODO 02÷09/03/2017

RAPPORTO QAL2/AST

Cabiate, 02.05.2017



I N D I C E

1.0 GENERALITÀ'	1
2.0 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO	3
3.0 CONDIZIONI OPERATIVE DELL'IMPIANTO	5
4.0 LABORATORIO DI PROVA E PERSONALE	6
5.0 SISTEMA DI MISURAZIONE AUTOMATICO (SME)	7
6.0 SISTEMA DI MISURA DI RIFERIMENTO (SRM)	10
7.0 PROVA QAL2: FUNZIONE DI TARATURA E TEST DI VARIABILITÀ' – PROCEDURE DI CALCOLO	12
7.1 CALCOLO DELLA FUNZIONE DI TARATURA	12
7.2 CAMPO DI VALIDITÀ DELLA FUNZIONE DI TARATURA	16
7.3 PROVA DI VARIABILITÀ'	16
7.4 INTERVALLO D CONFIDENZA SPERIMENTALE	17
8.1 PROVA DI VARIABILITÀ'	18
8.2 VALIDITÀ DELLA FUNZIONE DI TARATURA	19
9.0 RISULTATI DELLE PROVE QAL2 - AST	20
9.1 PROVA QAL2: FUNZIONI DI TARATURA, INTERVALLI DI VALIDITÀ, INTERVALLO DI CONFIDENZA SPERIMENTALE - RISULTATI	21
9.2 PROVA QAL2: TEST DI VARIABILITÀ' - RISULTATI	22
9.3 TEST DI SORVEGLIANZA ANNUALE (AST): TEST DI VARIABILITÀ' - RISULTATI	23
9.3 TEST DI SORVEGLIANZA ANNUALE (AST): VERIFICA DELLA VALIDITÀ DELLE FUNZIONI DI TARATURA - RISULTATI	24
10.0 REPORT TEST FUNZIONALE	25
10.1 VERIFICA DEL SISTEMA DI CAMPIONAMENTO	25
10.2 DOCUMENTAZIONE E REGISTRAZIONI	25
10.3 FUNZIONALITÀ'	26
10.4 TEST DI TENUTA	26
10.5 TEMPO DI RISPOSTA	27
10.6 TEST DELLO ZERO E DELLO SPAN	27
10.7 VERIFICA DELLE INTERFERENZE	28
10.8 VERIFICA DI LINEARITÀ STRUMENTALE	29
10.9 VERIFICA DELL'EFFICIENZA DEL CONVERTITORE CATALITICO NO ₂ >NO	31
11.0 VERIFICA DELL'INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO	33

Allegato 1: RAPPORTI DI PROVA N. TEC2439303350_2017 (TG5) - TEC2439303351_2017 (TG6) - TEC2439303352_2017 (GVA)

Allegato 2a: ELABORAZIONI QAL2

Allegato 2b: ELABORAZIONI AST

Allegato 3: VERIFICHE LINEARITÀ STRUMENTALE

Allegato 4: VERIFICHE INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO

Allegato 5: DOCUMENTAZIONE FORNITA DAL COMMITTENTE

Allegato 6: DOCUMENTAZIONE DEL LABORATORIO DI PROVA



1.0 GENERALITÀ'

Per incarico della Società “A2A Gencogas SpA”, nel periodo 02÷09/03/2017 è stata effettuata un'indagine analitica ai punti di emissione in atmosfera E1 (da Gruppo 5 - Turbogas TG5), E2 (da Gruppo 6 - Turbogas TG6), E5 (da GVA - Generatore di Vapore Ausiliario) operanti nella Centrale termoelettrica di Cassano d'Adda (MI).

L'indagine è stata realizzata ai fini di ottemperare a quanto prescritto nell'Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA) per l'esercizio della Centrale (Decreto AIA Prot. DSA-DEC-2009-0001889 del 15/12/2009) in merito all'applicazione della norma UNI EN 14181:2015 (che ha sostituito la UNI EN 14181:2005).

Oggetto di prova sono stati gli analizzatori facenti parte del **sistema di misura automatico (SME)** posti a presidio delle tre suddette emissioni; la campagna ha avuto duplice scopo:

- applicare il procedimento **QAL2** al fine di definire le funzioni di taratura, determinare l'intervallo di validità delle funzioni stesse ed effettuare il test di variabilità per una parte degli analizzatori,
- effettuare il Test di Sorveglianza Annuale (prova **AST**) per i restanti analizzatori, al fine di valutare, tramite una prova di variabilità, se i valori misurati dagli analizzatori SME soddisfino ancora i criteri di incertezza richiesti dalla legislazione (come dimostrato nella precedente prova QAL2), oltre che verificare se le funzioni di taratura ottenute per ciascun analizzatore nella precedente prova QAL2 siano ancora valide.

Per l'effettuazione di entrambe le tipologie di prova sono state effettuate misurazioni parallele in continuo, utilizzando i **metodi standard di riferimento (SRM)** previsti per i parametri NO_x, CO e O₂.

Come previsto dalla norma UNI EN 14181, le misurazioni sono state effettuate in maniera tale da acquisire dati distribuiti su tre giornate per la prova QAL2 (con l'acquisizione di un minimo di 15 campioni) oppure su un'unica giornata nel caso della prova AST (con l'acquisizione di un minimo di 5 campioni).

Si specifica che per “campione” si intende il valore medio orario calcolato a partire dai valori di concentrazione misurati in continuo per i singoli parametri.

Nel dettaglio, la tipologia di prova applicata ai singoli analizzatori installati sulle tre emissioni in atmosfera è specificata nella seguente tabella, insieme alle date di prova.

IMPIANTO	PARAMETRO/ANALIZZATORE	PROVA QAL2	PROVA AST	Giorni
TG5	Ossidi di azoto (NO _x)		X	03, 07, 08/03/2017
	Monossido di carbonio (CO)	X		
	Ossigeno (O ₂)		X	
TG6	Ossidi di azoto (NO _x)	X		06, 07, 08/03/2017
	Monossido di carbonio (CO)	X		
	Ossigeno (O ₂)	X		
GVA	Ossidi di azoto (NO _x)		X	09/03/2017
	Monossido di carbonio (CO)		X	
	Ossigeno (O ₂)		X	

Nel caso della prova AST sugli analizzatori di NO_x e O₂ a presidio del TG5, anche se non strettamente necessario, è stato scelto di utilizzare integralmente tutti i dati acquisiti nelle tre giornate di prova QAL2 eseguita per l'analizzatore di CO dello stesso SME.

Si precisa che i risultati delle misurazioni parallele sono stati utilizzati anche per verificare l'accuratezza della strumentazione SME, secondo quanto previsto dal punto "4.4" dell'allegato VI alla Parte Quinta del D.Lgs. n. 152/2006.

Il sistema SME nel suo insieme è stato inoltre sottoposto alla "Prova funzionale" prevista dalla norma UNI EN 14181; durante quest'ultima è stato effettuato un esame visivo sul sistema di campionamento e ulteriori verifiche a livello documentale e strumentale, tra cui la prova di linearità e la verifica di efficienza del convertitore catalitico NO₂-NO, ove installato.

2.0 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO

DATI GENERALI DELL'IMPIANTO	
Ragione Sociale	A2A Gencogas SpA
Stabilimento	Centrale Termoelettrica di Cassano d'Adda
Indirizzo	Via Trecella, 19 - 20062 Cassano d'Adda (MI)
Processo produttivo	<p>L'impianto di produzione di energia elettrica è costituito da due turbogas (TG5 e TG6) in ciclo combinato con la medesima turbina a vapore (TV2).</p> <p>I turbogas, alimentati a gas naturale, hanno una potenza nominale di 250 MW_e con rendimento elettrico pari a circa 37 %.</p> <p>I fumi in uscita dai turbogas alla temperatura di circa 600 °C, attraversando due generatori di vapori a recupero (GVR, uno per ciascun turbogas), consentono il recupero dell'energia termica disponibile, producendo vapore utilizzato per alimentare la turbina a vapore e produrre circa 260 MW_e, con rendimento termico nominale del ciclo combinato che si attesta intorno ai al 56%.</p> <p>Il minimo tecnico ambientale per ciascun turbogas è pari a 90 MW_e.</p> <p>La Centrale è inoltre dotata di un Generatore di Vapore Ausiliario (GVA) alimentato a metano, il cui funzionamento è di tipo discontinuo.</p>

VALORI LIMITE DI EMISSIONE (ELV)	
Emissioni E1 (da Turbogas TG5), E2 (da Turbogas TG6)	
Ossidi di Azoto (espressi come Biossido di Azoto)	30 mg/Nm ³ (Rif. 15 % O ₂)
Monossido di Carbonio	30 mg/Nm ³ (Rif. 15 % O ₂)
Emissione E5 (da generatore di Vapore Ausiliario)	
Ossidi di Azoto (espressi come Biossido di Azoto)	200 mg/Nm ³ (Rif. 3 % O ₂)
Monossido di Carbonio	100 mg/Nm ³ (Rif. 3 % O ₂)
Limiti riferiti ai fumi anidri, alle condizioni normali (0 °C, 1013 hPa) e al tenore volumetrico di ossigeno specificato.	

DATI RELATIVI ALLE EMISSIONI E AL LUOGO DI CAMPIONAMENTO			
Punti di emissione oggetto della verifica	E1 (da Turbogas TG5)	E2 (da Turbogas TG6)	E5 (da GVA)
Forma e collocazione camini	Cilindrica, orizzontale	Ellissoidale, verticale	Cilindrica, verticale
	i condotti di espulsione fumi di TG5 e TG6 sono costituiti da due distinte canne metalliche, alloggiate all'interno di un'unica ciminiera in calcestruzzo di altezza 200 m		ciminiera in acciaio di altezza 25 m
Diametro interno camini (al punto di prelievo)	8,0 m	-	1,4 m
Area della sezione di misura	50,24 m ²	29,73 m ² (considerati due semicerchi con un rettangolo al centro)	1,54 m ²
Altezza da terra della bocca dei camini	200 m	200 m	25 m
Altezza da terra e collocazione della piattaforma di lavoro relativa alle sezioni di campionamento	18,0 m all'esterno del condotto fumi del gruppo 5 (disposto orizzontalmente)	36,0 m all'interno della ciminiera in calcestruzzo di altezza 200 m	11 m all'esterno della ciminiera in acciaio di altezza 25 m
Accessibilità alla piattaforma di lavoro	Tramite scala a rampe con normali gradini in metallo fino alla quota 18 m, in corrispondenza della quale sono collocate sia la testa di prelievo SME, sia il piano di calpestio in grigliato metallico con ringhiere di protezione.	Tramite scala a rampe con normali gradini in metallo fino alla quota 36 m, in corrispondenza della quale sono collocate sia la testa di prelievo SME, sia il piano di calpestio in grigliato metallico con ringhiere di protezione.	Tramite scala con normali gradini in metallo fino alla quota 11 m, in corrispondenza della quale sono collocate sia la testa di prelievo SME, sia il piano di calpestio in grigliato metallico con ringhiere di protezione.
	Le attrezzature vengono sollevate manualmente.	Le attrezzature vengono sollevate tramite montacarichi.	Le attrezzature vengono sollevate manualmente.
Caratteristiche flange per misure di controllo	Accessibile n. 1 flangia su condotto orizzontale al piano 18 m	Accessibili n. 2 flange disposte a 180°	Disponibili 3 flange disposte a 120°

Il lay-out dei camini e delle sezioni di campionamento, forniti dal Committente, sono riportati in Allegato 5.



3.0 CONDIZIONI OPERATIVE DELL'IMPIANTO

I dati relativi alle condizioni operative del turbogas durante le prove (potenza generata, in MWe per i turbogas e in MWt per il GVA), sono riportati puntualmente nelle tabelle in Allegato 2, onde permettere un'immediata correlazione con le concentrazioni misurate. Tali dati sono riportati sotto forma di medie orarie calcolate a partire dai dati al minuto forniti dal Committente.

Si precisa che le condizioni operative realizzate rispecchiano la normale operatività dell'impianto; tali condizioni sono state variate, per i turbogas a partire da valori prossimi al minimo tecnico fino a valori massimi intorno ai 250/260 MWe, per il GVA tra i 4 e i 18 MWt.

Obiettivo di queste variazioni delle condizioni di carico è stato quello ricavare funzioni di taratura valide entro un campo rappresentativo dello stato di normale funzionamento, esteso, se tecnicamente possibile, fino a valori prossimi ai limiti di legge.

Per maggiori dettagli si rimanda ai dati in possesso della Direzione della Centrale.



4.0 LABORATORIO DI PROVA E PERSONALE

DATI GENERALI DEL LABORATORIO	
Ragione sociale	TECNOLOGIE D'IMPRESA srl
Indirizzo	Via Don Minzoni,15
CAP	22060
Località	Cabiate (CO)

PERSONALE TECNICO CHE HA ESEGUITO I TEST	
Tecnici incaricati dell'intervento	Valerio Poma Filippo Sangalli Federico Iorio
Responsabile in campo	Filippo Sangalli

Il certificato di accreditamento secondo la norma EN ISO/IEC 17025 del laboratorio è riportato in Allegato 6.

5.0 SISTEMA DI MISURAZIONE AUTOMATICO (SME)

Riportiamo di seguito una descrizione della strumentazione a presidio delle emissioni; per tutti gli analizzatori e per ciascun campo scala è stata verificata la linearità strumentale.

CARATTERISTICHE DEL SISTEMA DI MISURA AUTOMATICO (SME) A PRESIDIO DEL PUNTO DI EMISSIONE E1-TG5							
Parametro	Fornitore	Modello	Tipo di misura	Principio di misura	Certificazione (*)	Unità di misura	Campo scala
CO	SIEMENS	ULTRAMAT 6E s.n. N1-R2-0378	Estrattiva, diretta	NDIR	TÜV/MCerts/QAL1	mg/Nm ³	0-50 (0-1000)
CO	SIEMENS	ULTRAMAT 6E s.n. N1-4D-589	Estrattiva, diretta	NDIR	TÜV/QAL1	mg/Nm ³	0-1000 0-5000
NO/NO ₂	SICK	DEFOR s.n. 15520002	Estrattiva, diretta	UV	TÜV/MCerts/QAL1	mg/Nm ³	NO: 0-100 NO: 0-1000 NO ₂ : 0-50 NO ₂ : 0-100
O ₂	SIEMENS	OXYMAT 6E s.n. N1-R2-0915	Estrattiva, diretta	Paramagnetico	TÜV/MCerts/QAL1	% (v/v)	0-25

CARATTERISTICHE DEL SISTEMA DI MISURA AUTOMATICO (SME) A PRESIDIO DEL PUNTO DI EMISSIONE E2-TG6							
Parametro	Fornitore	Modello	Tipo di misura	Principio di misura	Certificazione (*)	Unità di misura	Campo scala
CO	SIEMENS	ULTRAMAT 6E s.n. N1-V0-0735	Estrattiva, diretta	NDIR	TÜV/MCerts/QAL1	mg/Nm ³	0-50 (0-1000)
CO	SIEMENS	ULTRAMAT 6E s.n. N1-AD-591	Estrattiva, diretta	NDIR	TÜV/QAL1	mg/Nm ³	0-1000 0-5000
NO/NO ₂	SICK	DEFOR s.n. 15520005	Estrattiva, diretta	UV	TÜV/MCerts/QAL1	mg/Nm ³	NO: 0-100 NO: 0-1000 NO ₂ : 0-50 NO ₂ : 0-100
O ₂	SIEMENS	OXYMAT 6E s.n. N1-W2-0450	Estrattiva, diretta	Paramagnetico	TÜV/MCerts/QAL1	% (v/v)	0-25

CARATTERISTICHE DEL SISTEMA DI MISURA AUTOMATICO (SME) A PRESIDIO DEL PUNTO DI EMISSIONE E5-GVA							
Parametro	Fornitore	Modello	Tipo di misura	Principio di misura	Certificazione (*)	Unità di misura	Campo scala
CO-NO	SIEMENS	ULTRAMAT 6E s.n. N1-A5-407	Estrattiva, diretta	NDIR	TÜV/QAL1	mg/Nm ³	CO: 0-150 CO: 0-1000 NO: 0-300 NO: 0-2000
O ₂	SIEMENS	OXYMAT 6E s.n. N1-A5-408	Estrattiva, diretta	Paramagnetico	TÜV/MCerts/QAL1	% (v/v)	0-25

(*) Copie dei certificati sono riportati in Allegato 5.

Il sistema di analisi a presidio dell'emissione del GVA è corredato di convertitore catalitico NO₂-NO, di cui è stata verificata l'efficienza.

La Centrale è dotata inoltre di analizzatori di scorta, di cui è stata verificata la linearità; gli analizzatori di scorta sono elencati a in tabella a pagina seguente.

CARATTERISTICHE DEGLI ANALIZZATORI DI SCORTA							
Parametro	Fornitore	Modello	Tipo di misura	Principio di misura	Certificazione (*)	Unità di misura	Campo scala
NO/NO ₂	SICK	DEFOR s.n. 15520003	Estrattiva, diretta	UV	TÜV/MCerts/QAL1	mg/Nm ³	NO: 0-100 NO: 0-1000 NO ₂ : 0-50 NO ₂ : 0-100
CO-NO-O ₂	SIEMENS	ULTRAMAT 23 s.n. N1-U9-0661	Estrattiva, diretta	NDIR (CO-NO)	TÜV	mg/Nm ³	CO: 0-150 (CO: 0-750) NO: 0-100 (NO: 0-750)
				Paramagnetico (O ₂)		% (v/v)	0-25
CO-NO	SIEMENS	ULTRAMAT 6E s.n. N1-W9-141	Estrattiva, diretta	NDIR	TÜV/MCerts/QAL1	mg/Nm ³	CO: 0-50 CO: 0-1000 NO: 0-300 NO: 0-2000
O ₂	SIEMENS	OXYMAT 6E s.n. N1-R2-0914	Estrattiva, diretta	Paramagnetico	TÜV/MCerts	% (v/v)	0-25

CARATTERISTICHE DEGLI ANALIZZATORI DI SCORTA							
O ₂	SIEMENS	OXYMAT 6E s.n. N1-T1-0165	Estrattiva, diretta	Paramagnetico	TÜV/QAL1	% (v/v)	0-25
CO	SIEMENS	ULTRAMAT 6E N1-AD-590	Estrattiva, diretta	NDIR	TÜV/QAL1	mg/Nm ³	C.M.1: 0-1000 C.M.2: 0-5000
CO	SIEMENS	ULTRAMAT 6E N1-S3-0508	Estrattiva, diretta	NDIR	TÜV/MCerts/QAL1	mg/Nm ³	C.M.1: 0-50 C.M.2: 0-1000

CARATTERISTICHE DELLA CABINA DI ANALISI	
Presente/Assente	Presente
Quota di installazione	Alla base del camino (quota campagna)
Sistema di condizionamento interno	Presente
Sistema di taratura	Manuale
Materiali di riferimento	Bombole in corso di validità presenti in box esterno alla cabina di analisi. Gas di span: 80 % del fondo-scala Gas di zero: azoto

Uno schema del sistema pneumatico e del circuito di calibrazione dello SME, fornito dal Committente, è riportato in Allegato 5.

CARATTERISTICHE DEL SISTEMA DI ACQUISIZIONE DATI	
Tipologia	PF Sistemi
Frequenza dati elementari	5 secondi

6.0 SISTEMA DI MISURA DI RIFERIMENTO (SRM)

Per le sostanze determinate con metodi in continuo (automatici) nella fase di programmazione e realizzazione dell'indagine sono state applicati i seguenti metodi standard di riferimento (SRM):

- UNI EN 14792:2006 *“Determinazione della concentrazione in massa di ossidi di azoto (NO_x) - Metodo di riferimento: chemiluminescenza”;*
- UNI EN 15058:2006 *“Determinazione della concentrazione in massa di monossido di carbonio (CO) – Metodo di riferimento: spettrometria a infrarossi non dispersiva”;*
- UNI EN 14789:2006 *“Determinazione della concentrazione in volume di ossigeno (O₂). Metodo di riferimento - Paramagnetismo”.*

Le misure del sistema di riferimento sono state effettuate tramite analizzatori in continuo, operanti in conformità alle suddette norme tecniche di riferimento e dotati di certificazione TÜV/QAL1; essi sono alloggiati in un laboratorio mobile dotato di sistema di condizionamento, utile a garantire il mantenimento dell'intervallo di temperatura idoneo per il funzionamento ottimale degli analizzatori.

Nella tabella seguente vengono riportate le principali caratteristiche tecniche degli analizzatori utilizzati, installati su due distinti laboratori mobili (LM1 e LM2), aventi simili caratteristiche:

CARATTERISTICHE DEI SISTEMI DI MISURA DI RIFERIMENTO (SRM) - LM1 ed LM2							
Misurando coperto	Fornitore	Modello	Tipo di misura	Principio di misura	Certificazione (*)	Unità di misura	Campo scala
O ₂	SIEMENS	Oxymat 6	Estrattiva, diretta	Para-magnetico	TÜV	% (v/v)	0-25
CO	SIEMENS	Ultramat 6	Estrattiva, diretta	NDIR	TÜV/QAL1	ppm	0-50
NO	HORIBA	VA 3002 (LM1) VA 3112 (LM2)	Estrattiva, diretta	Chemiluminescenza	TÜV/QAL1	ppm	0-50

(*) Si rimanda alle copie dei certificati riportati in Allegato 6.

I sistemi di analisi sono corredati di convertitori catalitici NO₂-NO.

La strumentazione elencata viene controllata e tarata periodicamente in conformità allo schema di garanzia di qualità aziendale conforme alla UNI EN ISO 9001 e alla UNI CEI EN ISO/IEC 17025.



Le risposte strumentali degli analizzatori sopra citati, prima di iniziare i rilievi all'emissione, vengono verificate mediante l'utilizzo di miscele certificate a concentrazione nota; successivamente, durante la campagna analitica, tali verifiche avvengono con frequenza giornaliera. I controlli strumentali riguardano la lettura di zero tramite standard di azoto, la lettura di span (corrispondente all'incirca all'80% del campo scala selezionato per le misure) e una lettura a un livello di concentrazione prossimo alle concentrazioni attese in emissione.

Le suddette verifiche strumentali sono state eseguite con i gas standard i cui certificati sono disponibili in copia in Allegato 6.

Le linee di campionamento collegate a ciascun laboratorio mobile è costituita da:

- Sonda riscaldata, completa di box riscaldato al cui interno è allegata una sondina in acciaio da 2,0 m;
- Filtro riscaldato per la rimozione del particolato eventualmente presente nell'emissione;
- Tubo termostato a 150 °C da 50/60 m;
- Frigorifero ad alta efficienza con temperatura in uscita inferiore a 4 °C;
- unità di condizionamento e trattamento campione prima dell'ingresso all'unità di analisi.

I dati, nell'arco delle varie giornate di prova, sono acquisiti da sistema di acquisizione dati "ADAS" con frequenza ogni 5 secondi; nel rapporto di prova in Allegato 1 e nelle tabelle in Allegato 2 vengono riportati i valori medi orari calcolati sulla base di tali dati elementari.

Ai fini della taratura degli analizzatori SME, i rilievi effettuati tramite SRM vengono espressi nelle medesime unità di misura dello SME (valori "tal quale" o strumentali).

Preliminarmente alle operazioni di misura viene annotata l'eventuale differenza di orario tra sistema di acquisizione e registrazione dati del SRM e il sistema di registrazione/archiviazione dati di Centrale.

Completate le acquisizioni giornaliere, nella successiva fase di valutazione ed elaborazione dei dati, i valori mediati al minuto del SRM vengono posti a confronto con i dati al minuto dello SME (forniti dal Committente) su file in formato Excel; in questa fase i dati del SRM vengono allineati all'ora SME annullando la differenza di orario rilevata in fase di pre-campionamento.

Tali dati vengono inoltre confrontati in forma grafica, in modo da valutare gli andamenti nel tempo delle concentrazioni per ogni parametro misurato; questa operazione permette di osservare, soprattutto in presenza di variazioni o picchi di concentrazione, le eventuali differenze legate ai diversi tempi di risposta strumentale, oltre che segnalare eventuali anomalie non rilevate durante le prove.



Ai fini delle elaborazioni previste nelle prove QAL2 o AST, dai dati acquisiti sulle 24 ore vengono esclusi i periodi di stabilizzazione delle misure, le fasi transitorie e le fasi in cui sono stati effettuati i controlli di zero e span o ulteriori accertamenti strumentali; prima di procedere alle elaborazioni (descritte nei successivi paragrafi 7 e 8), viene inoltre eseguita un accertamento, tramite test statistici, al fine di escludere l'eventuale presenza di dati anomali "outliers".

7.0 PROVA QAL2: FUNZIONE DI TARATURA E TEST DI VARIABILITA' – PROCEDURE DI CALCOLO

7.1 CALCOLO DELLA FUNZIONE DI TARATURA

La funzione di taratura è una funzione matematica, in genere lineare con una deviazione standard residua costante. Essa, in accordo con la norma ISO 11095:1996, è descritta dal seguente modello:

$$y_i = a + bx_i + \varepsilon_i$$

dove:

x_i è l' i^{esimo} risultato fornito dallo SME; i va da 1 a N ; $N \geq 15$;

y_i è l' i^{esimo} risultato fornito dall' SRM; i va da 1 a N ; $N \geq 15$;

ε_i è lo scarto tra y_i ed il valore previsto;

a è l'intercetta della funzione di taratura;

b è la pendenza della funzione di taratura.

Devono essere calcolati i seguenti valori medi:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i$$





Successivamente viene calcolata la differenza ($y_{s,max} - y_{s,min}$) tra i valori massimi e minimi misurati dal sistema di riferimento (SRM) alle condizioni normalizzate.

Tale differenza deve essere confrontata con la massima incertezza ammissibile per ciascun parametro misurato, al fine di selezionare il criterio di calcolo della funzione di taratura più adeguato.

La legislazione nazionale definisce la massima incertezza ammissibile come intervallo di fiducia al 95 % ovvero come percentuale (P) del valore limite di emissione (ELV):

- per il parametro NO_x : PE = 20 % dell'ELV (da D.Lgs. 152/2006)
- per il parametro CO: PE = 10 % dell'ELV (da D.Lgs. 46/2014)

Il parametro O_2 è stato trattato uniformemente ai suddetti parametri; a tal fine sono stati utilizzati il valore dell'intervallo di confidenza e del "valore limite" alle emissioni indicati nell'aggiornamento del 2012 "Guida tecnica per i gestori dei Sistemi di Monitoraggio in continuo delle Emissioni in atmosfera (SME)" emessa da ISPRA, in collaborazione con le agenzie ARPA/APPA (Manuale 87/2013):

- per il parametro O_2 : PE = 10 % dell'ELV (dove ELV = 21 % di O_2)

Fatte queste premesse, la metodologia di calcolo per la determinazione della funzione di taratura varia in base alla sussistenza di uno dei tre casi sotto esposti:

➤ Criterio di elaborazione di TIPO A

$$(y_{s,max} - y_{s,min}) \geq PE$$

calcolare:

$$\hat{b} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

$$\hat{a} = \bar{y} - \hat{b}\bar{x}$$



➤ **Criterio di elaborazione di TIPO B (cluster ad alta concentrazione)**

$$(y_{s,max} - y_{s,min}) < PE$$

e

$$y_{s,min} \geq 15 \% \text{ ELV}$$

calcolare:

$$\hat{b} = \frac{\bar{y}}{\bar{x} - Z}$$

$$\hat{a} = -\hat{b}Z$$

dove Z rappresenta la differenza tra la “concentrazione zero” e la risposta strumentale SME a zero.

➤ **Criterio di elaborazione di TIPO C (cluster a bassa concentrazione)**

$$(y_{s,max} - y_{s,min}) < PE$$

e

$$y_{s,min} < 15 \% \text{ ELV}$$

utilizzare materiali di riferimento a zero e in prossimità dell'ELV in modo da ottenere due coppie di dati da trattare come le coppie di dati ottenute dalle misurazioni parallele sul campione gassoso prelevato nel camino; eseguire il calcolo della funzione di taratura utilizzando le formule di cui al “criterio A”.

La funzione di taratura, in generale, è data dall'equazione seguente:

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b}x_i$$

dove:

\hat{y}_i è il valore tarato del sistema automatico di misura (SME);

x_i è il valore misurato dal sistema automatico di misura (SME).

Ogni valore misurato x_i verrà convertito in un valore tarato \hat{y}_i per mezzo della funzione di taratura ottenuta.



7.2 CAMPO DI VALIDITÀ DELLA FUNZIONE DI TARATURA

La funzione di taratura è valida nell'intervallo da zero a $\hat{y}_{s,max}$, ovvero il valore massimo dello SME tarato e riferito alle condizioni normalizzate, determinato durante il procedimento QAL2, più un'estensione del 10 % oltre il valore più alto, oppure un'estensione al 20 % dell'ELV, in base al valore che comporta il maggior ampliamento dell'intervallo.

Si precisa che solo i valori nell'intervallo di taratura valido sono valori misurati validi, pertanto, per i valori che occasionalmente risultino superiori all'intervallo occorre estrapolare la funzione di taratura utilizzando materiali di riferimento a zero e a un valore prossimo al limite, previa la verifica di entrambe le seguenti condizioni:

- Lo scarto a zero del valore tarato dell'AMS deve essere inferiore al 10 % dell'ELV
- Lo scarto all'ELV del valore tarato dell'AMS deve essere inferiore al PE

Tale operazione di estrapolazione, qualora applicata, non si traduce in una ulteriore estensione dell'intervallo di taratura valido.

7.3 PROVA DI VARIABILITÀ

Si premette che lo scopo del test di variabilità è quello di dimostrare l'idoneità dello SME in prova ad eseguire operazioni di misura utilizzabili per dimostrare la conformità al valore limite di emissione.

Occorre calcolare:

$$D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$$

dove:

$y_{i,s}$ è l' i^{esimo} valore dell'SRM alle condizioni normalizzate;

$\hat{y}_{i,s}$ è l' i^{esimo} valore dello SME tarato, calcolato dalle misure dello SME x_i alle condizioni normalizzate;

$$\bar{D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i$$

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \hat{D})^2}$$



dove \overline{D} è la media delle differenze D_i e S_D è lo scarto tipo delle differenze D_i nelle misurazioni parallele.

La variabilità dei valori misurati dello SME è accettata se si verifica che:

$$s_D \leq \sigma_o k_v$$

Dove σ_o rappresenta la massima incertezza derivante da requisiti legali e k_v è il valore di prova di un test χ^2 , con un valore β del 50 % da applicare in funzione del numero N di misure parallele.

I valori di k_v che devono essere applicati in funzione del numero di misure parallele sono riportati nella tabella a pagina 19.

Come già specificato al par. 7.1 della presente relazione, la legislazione nazionale definisce la massima incertezza ammissibile come intervallo di fiducia al 95%, ovvero come percentuale del valore limite di emissione (PE). Per esprimere tale incertezza in termini di scarto tipo assoluto, si utilizza l'espressione:

$$\sigma_o = \frac{PE}{1,96}$$

dove 1,96 rappresenta il fattore di copertura nel caso l'incertezza sia espressa con un livello di confidenza del 95 %.

7.4 INTERVALLO D CONFIDENZA SPERIMENTALE

La legislazione nazionale prevede che i valori medi convalidati siano determinati in base ai valori medi orari validi misurati, dopo detrazione del valore dell'intervallo di fiducia ricavato sperimentalmente.

L'intervallo di confidenza sperimentale (Ic), è calcolato utilizzando alcuni dei risultati della prova QAL2, tramite la formula:

$$Ic [mg/Nm^3] = (S_D * 1,96) / k_v$$

Lo stesso intervallo può essere espresso come percentuale del valore limite di emissione tramite la formula:

$$Ic [\%] = [(S_D * 1,96) / (E * k_v)] * 100$$

8.0 TEST DI SORVEGLIANZA ANNUALE (AST): PROVA DI VARIABILITA' E VALIDITA' DELLA FUNZIONE DI TARATURA – PROCEDURE DI CALCOLO

8.1 PROVA DI VARIABILITA'

Si premette che lo scopo del test di variabilità nell'ambito della AST è quello di confermare l'idoneità degli analizzatori in prova, tarati secondo le funzioni identificate nella precedente QAL2, ad eseguire operazioni di misura utilizzabili per dimostrare la conformità al valore limite di emissione.

Per ogni serie di dati (minimo 5) per una determinata funzione di taratura, devono essere calcolati i seguenti parametri:

$$D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$$

dove:

$y_{i,s}$ è l' f^{esimo} valore dell'SRM alle condizioni normalizzate;

$\hat{y}_{i,s}$ è l' f^{esimo} valore dell'SME, tarato utilizzando la funzione di taratura calcolata in QAL2, calcolato dalle misure dell'SME x_i alle condizioni normalizzate.

Devono quindi essere calcolati i seguenti valori:

$$\bar{D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i$$

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2}$$

Dove s_D è lo scarto tipo delle differenze D_i nelle misurazioni parallele e N è il numero di campioni accoppiati nelle misurazioni parallele.

La variabilità dei valori misurati dallo SME è accettata se si verifica che:

$$s_D \leq 1,5\sigma_o k_v$$

Dove $\sigma_o = \frac{PE}{1,96}$ rappresenta la massima incertezza derivante da requisiti legali, espressa in termini di

scarto tipo assoluto, e 1,96 rappresenta il fattore di copertura nel caso l'incertezza sia espressa con un livello di confidenza del 95 %.

I valori di k_v devono essere applicati in funzione del numero di misure parallele effettuate; essi sono i valori tabulati di un test statistico χ^2 , con un valore β del 50%.

I valori dell'intervallo di confidenza al 95 % (ovvero PE) per NO_x e CO sono riportati al par. 7.1 della presente relazione.

8.2 VALIDITA' DELLA FUNZIONE DI TARATURA

La taratura dello SME viene accettata se risulta soddisfatta la seguente ineguaglianza:

$$\left| \overline{D} \right| \leq t_{0,95}(N-1) \frac{S_D}{\sqrt{N}} + \sigma_o$$

I valori di $t_{0,95}(N-1)$ (valore di t di Student per un livello di fiducia del 95% e per N-1 gradi di libertà) devono essere applicati in funzione del numero di misure parallele sono sotto riportati.

Nella seguente tabella vengono riportati i valori di k_v e $t_{0,95}(N-1)$ da utilizzare nei test di variabilità.

Numero di misure	k_v	$t_{0,95}(N-1)$
5	0,9161	2,132
6	0,9329	2,015
7	0,9441	1,943
8	0,9521	1,895
9	0,9581	1,860
10	0,9629	1,833
11	0,9665	1,812
12	0,9695	1,796
13	0,9721	1,782
14	0,9742	1,771
15	0,9761	1,761
16	0,9777	1,753
17	0,9791	1,746
18	0,9803	1,740
19	0,9814	1,734
20	0,9824	1,729



25	0,9861	1,711
30	0,9885	1,699

9.0 RISULTATI DELLE PROVE QAL2 - AST

I risultati analitici relativi ai rilievi in continuo eseguiti, tramite sistema di riferimento (SRM), alle emissioni E1 (da Gruppo 5 - Turbogas TG5), E2 (da Gruppo 6 - Turbogas TG6), E5 (da GVA - Generatore di Vapore Ausiliario), sono riportati nei rapporti di prova in Allegato 1, ove vengono dettagliate le date e gli orari di prova.

Si premette che tutte le medie orarie acquisite nell'arco delle giornate di prova sono state considerate valide; ciò è stato anche accertato tramite test statistico di Grubbs, applicato ai singoli parametri oggetto di prova QAL2 o AST.

Nei rapporti di prova le concentrazioni di CO e NO_x misurate dal SRM sono espresse sia in ppm, sia in mg/Nm³, con e senza riferimento al tenore di ossigeno del 15 o 3 %; le concentrazioni di O₂ sono espresse in %v/v; le concentrazioni di non riferite al tenore di ossigeno rappresentano le misure strumentali ("valori tal quale") utilizzate come dati di partenza per le elaborazioni QAL2 o AST riportate in Allegato 2.

Nelle elaborazioni presentate negli Allegati 2a e 2b sono riportate le seguenti informazioni:

- data, ora, durata delle misure eseguite in parallelo dal sistema di riferimento (SRM) e dal sistema di misura automatico (SME);
- i dati relativi alle condizioni operative ("Condizioni Impianto": valori medi della produzione in MWe);
- valori "tal quale" misurati parallelamente da SRM e SME. Nel caso specifico si tratta delle concentrazioni sui fumi secchi, espresse in mg/Nm³ e, per gli ossidi di azoto, espresse come NO₂ nel caso dei TG, come NO nel caso del GVA. Sono questi dati di concentrazione "tal quale" (evidenziati in grassetto nelle tabelle in Allegato 2) ad essere utilizzati per il calcolo della funzione di taratura;
- valori misurati parallelamente da SRM e SME, necessari per riportare le concentrazioni alle condizioni di riferimento (15 % di ossigeno); nella fattispecie quindi il solo parametro coinvolto è il tenore di ossigeno misurato nei fumi secchi;

- nei casi in cui è stata eseguita una prova QAL2, nell'Allegato 2-a vengono riportate le funzioni di taratura calcolate per gli analizzatori e riportate anche graficamente, l'intervallo di validità delle funzioni di taratura, gli esiti della prova di variabilità e gli intervalli di confidenza sperimentale;
- nei casi in cui è stata eseguita una prova AST, nell'Allegato 2-b vengono riportati i risultati della prova di variabilità e della verifica della validità delle funzioni di taratura determinate nella precedente prova QAL2.

9.1 PROVA QAL2: FUNZIONI DI TARATURA, INTERVALLI DI VALIDITA', INTERVALLO DI CONFIDENZA SPERIMENTALE - RISULTATI

Rimandando al paragrafo 8 della presente relazione per i dettagli relativi ai criteri di calcolo e alle tabelle in Allegato 2-a per i valori utilizzati nelle elaborazioni, nelle tabelle che seguono vengono sintetizzati i risultati conseguiti nella prova QAL2.

SME PUNTO DI EMISSIONE E1 DA GRUPPO 5 - TURBOGAS TG5							
Parametro	ELV (Valore Limite di Emissione)	Limite intervallo di confidenza (PE)	Funzione di taratura		Tipo di elaborazione	Intervallo di validità	Intervallo di confidenza sperimentale
			Pendenza	Intercetta			
CO	30 mg/Nm ³ rif. 15 % O ₂	10% ELV	0,994	-0,095 mg/Nm ³	C	0 – 6,00 mg/Nm ³ rif. 15 % O ₂	0,24 mg/Nm ³

SME PUNTO DI EMISSIONE E2 DA GRUPPO 6 - TURBOGAS TG6							
Parametro	ELV (Valore Limite di Emissione)	Limite intervallo di confidenza (PE)	Funzione di taratura		Tipo di elaborazione	Intervallo di validità	Intervallo di confidenza sperimentale
CO	30 mg/Nm ³ rif. 15 % O ₂	10% ELV	1,097	-1,106 mg/Nm ³	C	0 – 6,00 mg/Nm ³ rif. 15 % O ₂	0,45 mg/Nm ³
NO _x	30 mg/Nm ³ rif. 15 % O ₂	20% ELV	1,067	-0,896 mg/Nm ³ (NO ₂)	A	0 – 30,8 mg/Nm ³ rif. 15 % O ₂	1,93 mg/Nm ³
O ₂	21 %	10% ELV	0,988	+0,040 %	B	-	-

Si precisa che per il parametro CO, stante le concentrazioni estremamente contenute tipiche della tipologia di impianto, è stato utilizzato il valore pari al 20 % dell'ELV.

Nel caso dell'analizzatore di NO_x del TG6, si osserva che l'intervallo di taratura valido è esteso al limite di legge.

9.2 PROVA QAL2: TEST DI VARIABILITA' - RISULTATI

Rimandando al paragrafo 7.3 della presente relazione per i dettagli relativi ai criteri di calcolo e alle tabelle in Allegato 2-a per i valori utilizzati nei calcoli, nelle tabelle che seguono vengono sintetizzati i risultati conseguiti.

	SME E5	SME E6		
	PARAMETRO CO	PARAMETRO CO	PARAMETRO NO _x	PARAMETRO O ₂
<i>N</i> (numero di campioni accoppiati nelle misurazioni parallele)	25			
<i>S_D</i> (scarto tipo degli scostamenti <i>D_i</i> nelle misurazioni parallele)	0,12	0,23	0,97	0,06
<i>k_v</i> (valori tabulati di una prova χ^2 con un valore β del 50%)	0,9861			
σ_0 (incertezza fornita dal legislatore) ⁽¹⁾	1,53		3,06	1,07
$\sigma_0 \times k_v$	1,51		3,02	1,06
TEST DI VARIABILITA'	$S_D < \sigma_0 \times k_v$ Prova di variabilità con esito positivo			

⁽¹⁾ Espressa come percentuale del valore limite di emissione (PE) con fattore di copertura K=1,96 corrispondente ad un livello di fiducia del 95%; PE = 20% per il parametro NO_x, PE = 10% per il parametro CO, PE = 10% per il parametro O₂ (dato tratto da Manuale 87/2013).

9.3 TEST DI SORVEGLIANZA ANNUALE (AST): TEST DI VARIABILITA' - RISULTATI

Per i parametri sottoposti a prova AST si riassumono, nella tabella che segue, i dati ricavati dalle precedenti prove QAL2, la cui validità è stata verificata nell'ambito della presente prova:

SME PUNTO DI EMISSIONE E1 DA GRUPPO 5 - TURBOGAS TG5					
Parametro	ELV (Valore Limite di Emissione)	Limite intervallo di confidenza (PE)	Funzione di taratura		Intervallo di validità
			Pendenza	Intercetta	
NO _x	30 mg/Nm ³ rif. 15 % O ₂	20% ELV	1,007	0,0 mg/Nm ³ (NO ₂)	0 – 29,87 mg/Nm ³ rif. 15 % O ₂
O ₂	21 %	10% ELV	1,007	0,0 % v/v	-

SME PUNTO DI EMISSIONE E5 DA GVA					
Parametro	ELV (Valore Limite di Emissione)	Limite intervallo di confidenza (PE)	Funzione di taratura		Intervallo di validità
			Pendenza	Intercetta	
CO	100 mg/Nm ³ rif. 3 % O ₂	10% ELV	0,980	+ 0,511 mg/Nm ³	0 – 20,0 mg/Nm ³ rif. 3 % O ₂
NO _x	200 mg/Nm ³ rif. 3 % O ₂	20% ELV	0,973	8,078 mg/Nm ³ (NO)	0 – 137,15 mg/Nm ³ rif. 3 % O ₂
O ₂	21 %	10% ELV	0,997	+ 0,330 % v/v	-

Rimandando ai paragrafi 8.1 e 8.2 della presente relazione per i dettagli relativi ai criteri di calcolo e alle tabelle in Allegato 2-b per i valori utilizzati nelle elaborazioni, nelle tabelle che seguono vengono sintetizzati i risultati conseguiti nella prova AST.

Si premette che tutti i valori misurati nell'ambito della prova AST risultano all'interno degli intervalli di taratura validi ricavati nella precedente QAL2.

	SME E5		SME E6		
	PARAMETRO NO _x	PARAMETRO O ₂	PARAMETRO CO	PARAMETRO NO _x	PARAMETRO O ₂
N (numero di campioni accoppiati nelle misurazioni parallele)	25		5		
S _D (scarto tipo degli scostamenti D _i nelle misurazioni parallele)	0,62	0,09	0,66	1,40	0,04
k _v (valori tabulati di una prova χ ² con un valore β del 50%)	0,9861		0,9161		
σ ₀ (incertezza fornita dal legislatore) ⁽¹⁾	3,06	1,07	5,10	20,41	1,07
1,5 σ ₀ × k _v	4,53	1,58	7,01	28,04	1,47
TEST DI VARIABILITA'	$S_D < 1,5 \sigma_0 \times k_v$ Prova di variabilità con esito positivo				

⁽¹⁾ Espressa come percentuale del valore limite di emissione (PE) con fattore di copertura K=1,96 corrispondente ad un livello di fiducia del 95%; PE = 20% per il parametro NO_x, PE = 10% per il parametro CO, PE = 10% per il parametro O₂ (dato tratto da Manuale 87/2013).

9.3 TEST DI SORVEGLIANZA ANNUALE (AST): VERIFICA DELLA VALIDITA' DELLE FUNZIONI DI TARATURA - RISULTATI

	SME E5		SME GVA		
	PARAMETRO NO _x	PARAMETRO O ₂	PARAMETRO CO	PARAMETRO NO _x	PARAMETRO O ₂
N (numero di campioni accoppiati nelle misurazioni parallele)	25		5		
ID _{i,medl}	0,37	0,02	0,41	8,20	0,23
t _{0,95(N-1)}	1,711		2,132		
σ ₀ (incertezza fornita dal legislatore) ⁽¹⁾	3,06	1,07	5,10	20,41	1,07
S _D (scarto tipo degli scostamenti D _i nelle misurazioni parallele)	4,53	0,09	0,66	1,40	0,04
$t_{0,95(N-1)} \frac{S_D}{\sqrt{N}} + \sigma_o$	3,27	1,10	5,73	21,74	1,11
TEST PER ACCETTAZIONE TARATURA ESISTENTE:	$ID_{i,medl} < t_{0,95(N-1)} \frac{S_D}{\sqrt{N}} + \sigma_o$ Funzioni di taratura confermate				

⁽¹⁾ Espressa come percentuale del valore limite di emissione (PE) con fattore di copertura K=1,96 corrispondente ad un livello di fiducia del 95%; PE = 20% per il parametro NO_x, PE = 10% per il parametro CO, PE = 10% per il parametro O₂ (dato tratto da Manuale 87/2013).

10.0 REPORT TEST FUNZIONALE

Di seguito vengono riportati le verifiche effettuate sui sistema di misura delle emissioni nell'ambito della prova funzionale prevista si in ambito di prova QAL2 che in AST; ove non esplicitamente precisato, gli esiti si intendono analoghi per tutti i sistemi in prova.

10.1 VERIFICA DEL SISTEMA DI CAMPIONAMENTO

È stato eseguito un esame visivo dei sistemi di campionamento, analizzando lo stato dei componenti installati:

Componente	Stato		
	A	B	C
Sonda di campionamento	X		
Sistema di condizionamento dei gas	X		
Pompe	X		
Connessioni	X		
Linee di campionamento	X		
Alimentazione	X		
Filtri	X		
Stato del componente: A Buono, B Sufficiente, C Insufficiente			

10.2 DOCUMENTAZIONE E REGISTRAZIONI

Documento	Collocazione/Riferimento
Pianta del sistema pneumatico dello SME	Presente presso le cabine analisi
Manuale d'uso dello SME	601-0051-0 MG-SME-REV.1 c/o ufficio ICA/AMS Ambiente Salute e Sicurezza
Manuale di manutenzione dello SME	601-0051-0 MG-SME-REV.1 CAPITOLO 6.1.1 Manutenzione del sistema di Analisi c/o reparto ICA/MAN/AES
Registri riportanti malfunzionamenti e manutenzioni effettuate	601-0051-0 MG-SME-REV.1 CAPITOLO 6.1.3 Quaderno di Manutenzione c/o reparto ICA/MAN/AES
Rapporti di assistenza	0051-0 MG-SME-REV.1 CAPITOLO 6.1.3 Quaderno di Manutenzione c/o reparto ICA/MAN/AES
Documentazioni QAL3	c/o reparto ICA/MAN/AES (verifiche settimanali)
Procedure di manutenzione dello SME	601-0051-0 MG-SME-REV.1 CAPITOLO 6.1.1 e 6.1.2 c/o reparto ICA/MAN/AES
Procedure di esercizio dello SME	601-0051-0 MG-SME-REV.1 c/o funzione ICA/ESE

Documento	Collocazione/Riferimento
Procedure di taratura dello SME	601-0051-0 MG-SME-REV.1 CAPITOLO 6.2 c/o reparto ICA/MAN/AES
Schede manutenzione	allegate al manuale 601-0051-0 MG-SME-REV.1
Registrazione formazione e addestramenti	A cura funzione ICA/AMS

10.3 FUNZIONALITA'

Descrizione	Giudizio		
	A	B	C
Ambiente di lavoro sicuro e pulito con spazio di lavoro sufficiente	X (TG6 e GVA)	X (TG5)	
Ambiente di lavoro con coperture adeguate dalle intemperie	Per TG5 e GVA il piano di lavoro è all'aperto; possono all'occorrenza essere installate coperture provvisorie per l'attrezzatura		
Accesso al sistema di misura facile e in condizioni di sicurezza	X		
Scorte adeguate di materiale di riferimento, attrezzature e parti di ricambio	X		
Stato del componente: A : adeguato; B : Sufficiente; C: Inadeguato			

10.4 TEST DI TENUTA

Descrizione	Esito del test
Il test di tenuta è stato effettuato su tutta la linea dell'AMS erogando gas standard (azoto) in testa alla linea di prelievo del singolo SME, da cui viene erogato azoto in pressione in modo da generare un eccesso di flusso. Vengono quindi valutate le letture strumentali degli analizzatori una volta raggiunto un valore stabile.	Superato (misure prossime a zero)

10.5 TEMPO DI RISPOSTA

Descrizione		
<p>Il tempo di risposta degli analizzatori è stato valutato erogando agli strumenti gas standard a concentrazione nota per i singoli parametri (O₂, CO, NO) e valutando i tempi necessari al raggiungimento di risposte strumentali (sul campo scala inferiore) corrispondenti al 90 % del valore certificato in bombola.</p> <p>Resoconto della prova:</p>		
<p>TG5</p> <p>O₂ < 10 s</p> <p>CO < 15 s</p> <p>NO < 20 s</p> <p>NO₂ < 25 s</p>	<p>TG6</p> <p>O₂ < 10 s</p> <p>CO < 15 s</p> <p>NO < 20 s</p> <p>NO₂ < 25 s</p>	<p>GVA</p> <p>O₂ < 15 s</p> <p>CO < 18 s</p> <p>NO < 25 s</p>

10.6 TEST DELLO ZERO E DELLO SPAN

Contestualmente alle verifiche di linearità strumentale sui bassi range di misura (vd. Allegato 3) sono state valutate le letture di zero e di span, sotto riepilogate.

Parametro	Concentrazione di ZERO (N ₂)	TG5 C _{analizzatore}	TG6 C _{analizzatore}	U.d.M.
CO	0,0	0,66	0,96	mg/Nm ³
NO	0,0	-0,07	-0,50	mg/Nm ³
NO ₂	0,0	-0,18	0,02	mg/Nm ³
O ₂	0,0	-0,17	-0,04	%
Parametro	Concentrazione di SPAN (N ₂)	TG5 C _{analizzatore}	TG6 C _{analizzatore}	U.d.M.
CO	39,6	40,1	37,7	mg/Nm ³
NO	80,7	78,2	77,9	mg/Nm ³
NO ₂	38,8	38,2	37,8	mg/Nm ³
O ₂	19,73	20,02	19,98	%

Parametro	Concentrazione di ZERO (N ₂)	GVA C _{analizzatore}	U.d.M.
CO	0,0	-0,53	mg/Nm ³
NO	0,0	0,33	mg/Nm ³
O ₂	0,0	-0,12	%
Parametro	Concentrazione di SPAN (N ₂)	GVA C _{analizzatore}	U.d.M.
CO	119,8	118,5	mg/Nm ³
NO	246,7	246,3	mg/Nm ³
O ₂	20,0	20,24	%

10.7 VERIFICA DELLE INTERFERENZE

La verifica è stata effettuata erogando agli analizzatori miscele di gas potenzialmente interferenti (quali CO₂ e NH₃ in azoto, di cui si allegano i certificati in Allegato 6) e rilevando la risposta strumentale degli analizzatori in prova, come sotto riepilogato.

SME	Parametro interferente	C _{analizzatore} CO (mg/Nm ³)	C _{analizzatore} NOx (mg/Nm ³)	C _{analizzatore} O ₂ (%)
TG5	NH ₃	0,38	-0,40	-0,2
	CO ₂	0,50	-0,20	0,03
TG6	NH ₃	0,50	-0,20	0,03
	CO ₂	1,25	-0,50	-0,18
GVA	NH ₃	-0,30	0,20	-0,07
	CO ₂	-0,25	0,30	-0,08



10.8 VERIFICA DI LINEARITA' STRUMENTALE

Per le prove di linearità strumentale è stato utilizzato il diluitore SONIMIX 64 della LNI SCHMIDLIN SA, s.n. 3573, costruito in accordo alla norma ISO 6145/6, certificato da laboratorio accreditato dal centro SCS (Swiss Calibration Service). Il relativo certificato di taratura è riportato in Allegato 6.

Lo strumento è dotato di regolatori di pressione e di sei capillari sonici in grado di generare 64 step di diluizione in azoto del gas standard compresi tra 0 e 100 %. Dei gas standard utilizzati vengono forniti i relativi certificati del produttore in Allegato 6.

L'ingresso gas campione dell'analizzatore e l'uscita gas del diluitore sono stati collegati mediante raccordi in teflon e agli analizzatori sono state erogate, generalmente in 5 step, concentrazioni di gas comprese tra 0 e 80% del campo scala, con ripetizione dello step a concentrazione zero a inizio e fine prova.

La prova è stata eseguita su tutti gli analizzatori (compresi quelli di scorta), per ciascun campo-scala disponibile; si precisa che per gli analizzatori di CO installati su TG5 e TG6, limitatamente al campo-scala inferiore, la prova è stata svolta in 10 step compresi tra 0 e 80% del campo scala.

Ad ogni step di concentrazione sono state acquisite tre letture strumentali. Ad ogni variazione dello step di concentrazione la prima lettura dello strumento è stata acquisita dopo un periodo di almeno tre volte il tempo di risposta; le tre letture acquisite per ogni step sono state separate da almeno 4 volte il tempo di risposta strumentali. Le risposte strumentali degli analizzatori sono state acquisite direttamente (manualmente) dai display degli analizzatori in prova.

I dati ottenuti secondo quanto descritto sopra vengono trattati al fine di calcolare i residui relativi (errori di linearità). Il residuo relativo è calcolato ad ogni step di concentrazione generata, sul valore medio ricavato dalle tre misure eseguite su ognuno dei punti della scala di linearità.

Al fine del calcolo del residuo relativo (errore di linearità) viene preliminarmente calcolata una retta di regressione lineare tra i punti (x_i) e tutte le misure $y_{c,i}$, dove:

x_i = è il valore singolo della concentrazione del materiale di riferimento (standard);

$y_{c,i}$ = è il valore singolo rilevato dall'analizzatore al livello di concentrazione c .

La retta di regressione lineare ottenuta, la cui equazione è del tipo $y = ax + b$, viene impiegata per calcolare, noti i valori di A (pendenza), B (intercetta) e x (concentrazione standard generata ad ogni step di diluizione), i valori teorici di concentrazione x_i (corretti) per ciascuno step di diluizione.



Sono questi valori teorici di concentrazione x_1, \dots, x_n corretti (pari al numero di step di diluizione realizzati, comprese le concentrazioni di zero ripetute due volte e span), derivanti dalla retta di regressione lineare, ad essere confrontati con la media delle singole concentrazioni rilevate dall'analizzatore ad ogni step di diluizione, al fine di calcolare il residuo, espresso nella medesima unità di misura, mediante la formula:

$$d_c = \bar{y}_c - (x_i \text{ corretti})$$

dove:

d_c è il residuo per ogni media di concentrazione rilevata dall'analizzatore;

\bar{y}_c è il valore di concentrazione y medio rilevato dall'analizzatore al livello di concentrazione c.

Il valore del residuo d_c viene poi convertito in unità di concentrazione relativa $d_{c,rel}$ dividendo d_c per il limite superiore dell'intervallo di misurazione (C_u), mediante la formula:

$$d_{c,rel} = d_c / C_u * 100$$

La prova, secondo l'allegato B della norma UNI EN 14181, ha esito positivo se i valori $d_{c,rel}$ (residui relativi) risultano compresi nell'intervallo $\pm 5\%$.

Nel caso in esame, le prove (riportate in Allegato 3) per gli analizzatori posti a presidio delle emissioni da impianti turbogas TG5, TG6 e GVA hanno avuto esito positivo per tutti i campi-scala verificati, in quanto i residui risultanti sull'intero campo sono ampiamente compresi in tale intervallo.

Il risultato più che soddisfacente è conseguito anche per gli analizzatori di scorta; si segnala esclusivamente che per il parametro NO_2 dell'analizzatore di scorta (pag. 3 e 4 di 19 del rapporto di prova TEC2439303352/5_2017 la risposta strumentale non risulta perfettamente lineare, con residui compresi nell'intervallo -3,99/+3,22 %, comunque compresi nell'intervallo $\pm 5\%$.



10.9 VERIFICA DELL'EFFICIENZA DEL CONVERTITORE CATALITICO $\text{NO}_2 > \text{NO}$

La verifica dell'efficienza del convertitore catalitico $\text{NO}_2\text{-NO}$, parte integrante del sistema di analisi del GVA, è stata realizzata utilizzando un generatore di ossidi di azoto della LNI operante sul principio della titolazione in fase gassosa di una concentrazione nota di monossido di azoto tramite ozono.

Il sistema consente di generare concentrazioni di ozono variabili; fornendo parallelamente uno standard contenente NO in azoto diluito in aria gas-cromatografica si generano, dalla reazione con ozono, proporzionali concentrazioni di NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$).

La verifica avviene per step successivi: il gas in uscita dal generatore viene fornito direttamente all'inlet dello strumento, del quale vengono registrate le risposte.

I passaggi sono di seguito descritti; i primi due avvengono con generatore spento:

- viene fornita la miscela di riferimento di solo NO; viene quindi registrata la concentrazione di NO misurata dall'analizzatore a convertitore escluso (fase P1);
- viene fornita la stessa miscela di riferimento di solo NO; viene quindi registrata la concentrazione di NO_x misurata dall'analizzatore a convertitore inserito (fase R1).

Successivamente si aziona il generatore e si opera attraverso ulteriori passaggi:

- fornendo la stessa miscela di cui sopra e variando la concentrazione di ozono generata, vengono create concentrazioni crescenti della miscela di $\text{NO} + \text{NO}_2$; viene quindi registrata la concentrazione di NO misurata dall'analizzatore a convertitore escluso (fase P2);
- fornendo la stessa miscela di cui sopra e variando la concentrazione di ozono generata, vengono create concentrazioni crescenti della miscela di $\text{NO} + \text{NO}_2$; viene quindi registrata la concentrazione di NO_x misurata dall'analizzatore a convertitore inserito (fase R2).

Nel caso specifico sono stati creati due livelli di concentrazioni di ozono, variando l'intensità della lampada UV tramite la quale l'ossigeno presente nello standard di aria gas-cromatografica viene convertito in ozono.



Infine, per ognuna delle fasi a generatore acceso, la concentrazione di NO₂ convertito e misurato dallo strumento si ottiene per differenza R2-P2.

L'efficienza del convertitore viene calcolata in termini percentuali tramite la seguente formula:

$$\text{Conv. Eff. (\%)} = (((R2-P2)-(R1-P1))/(P1-P2))*100$$

La prova, secondo il paragrafo 6.2 della norma UNI EN 14792, ha esito ottimale se l'efficienza di conversione risulta almeno pari al 95 %; nel caso specifico, l'efficienza del convertitore sotto test (riportata in Allegato 3, pag. 6 di 6 del rapporto di prova TEC2439303352/4_2017) è risultata ottimale.

11.0 VERIFICA DELL'INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO

Le misure parallele effettuate per la prova QAL2 sono state utilizzate anche per verificare l'Indice di Accuratezza Relativo (IAR) degli analizzatori SME; il confronto tra dati SRM-SME e le elaborazioni sono riportate in Allegato 4.

Per la verifica di IAR sono state seguite le indicazioni del punto "4.4" dell'allegato VI alla Parte Quinta del D.Lgs. n. 152/2006.

In tale decreto viene previsto il calcolo dello IAR (indice di accuratezza relativo) calcolato secondo la seguente formula:

$$IAR = 100 * \left[1 - \frac{M + I_c}{M_r} \right]$$

dove:

M : rappresenta la media aritmetica degli N valori X_i ;

X_i : rappresenta il valore assoluto della differenza delle concentrazioni misurate dai due sistemi di misura (analizzatore fisso "SME" e analizzatore di riferimento "SRM");

M_r : rappresenta la media dei valori delle concentrazioni rilevate dal sistema di riferimento;

I_c : rappresenta il valore assoluto dell'intervallo di confidenza calcolato per la media degli N valori

$$X_i \text{ ossia } I_c = t_n \frac{S}{\sqrt{N}};$$

N : numero delle misure effettuate;

t_n : rappresenta il t di Student calcolato per il livello di fiducia del 95% e per (n) gradi di libertà pari a (N-1);

S : rappresenta la deviazione standard dei valori X_i .

La verifica ha esito positivo se il valore di IAR risulta essere superiore a 80 %.



Il confronto tra dati SRM-SME e le elaborazioni sono riportate in Allegato 4; si precisa che i dati SME utilizzati per la verifica di IAR sono i dati strumentali, non tarati attraverso le funzioni di taratura ottenute dalla prova QAL2.

Di seguito vengono riepilogati i valori di IAR ottenuti:

Analizzatore	TG5 IAR (%)	Gruppo TG6 IAR (%)	Gruppo GVA IAR (%)
NO/NO _x	97,2	94,1	94,5
CO	94,5	n.c.	86,4
O ₂	99,0	98,9	97,6

Occorre precisare che il calcolo di IAR degli analizzatori di CO è stato effettuato solo in caso di presenza di valori maggiori dell'intervallo di fiducia ammesso per lo specifico parametro; si consideri infatti che l'applicazione dell'indice statistico IAR, come riportato nella già citata Guida Tecnica Manuale 87/2013, è considerata inefficace nei casi in cui le concentrazioni misurate siano inferiori o prossime al limite di rivelabilità strumentale e all'intervallo di fiducia ammesso per singolo composto.

Si precisa che, ove non sia possibile conseguire un valore di IAR a causa delle basse concentrazioni, è considerato valido il superamento di una prova di linearità eseguita su 10 punti del campo-scala, come effettuato nella presente campagna per il parametro CO.

Sulla base dei dati sopra riportati è possibile evidenziare che gli analizzatori possiedono un grado di accuratezza adeguato, in quanto superiore alla soglia dell'80 % prevista dalla normativa vigente.

Cabiate 09.05.2017

TECNOLOGIE D'IMPRESA SRL a socio unico

GESTIONE EMISSIONI:
(Relatore)

Debora Terlizzi

REFERENTE EMISSIONI IN ATMOSFERA:

Marco Pelozzi

DIREZIONE:

Giorgio Penati



A2A Gencogas SpA

Centrale di Cassano d'Adda (MI)

ALLEGATO N. 1

RAPPORTI DI PROVA

TEC2439303350_2017 (TG5)

TEC2439303351_2017 (TG6)

TEC2439303352_2017 (GVA)



A2A Gencogas SpA

Centrale di Cassano d'Adda (MI)

ALLEGATO N. 2-a

ELABORAZIONI QAL2



A2A Gencogas SpA

Centrale di Cassano d'Adda (MI)

ALLEGATO N. 2-b

ELABORAZIONI AST



A2A Gencogas SpA

Centrale di Cassano d'Adda (MI)

ALLEGATO N. 3

VERIFICHE DI LINEARITA' STRUMENTALE

TEC2439303350/7_2017 (TG5)

TEC2439303351/7_2017 (TG6)

TEC2439303352/4_2017 (GVA)

TEC2439303352/5_2017 (ANALIZZATORI DI SCORTA)



A2A Gencogas SpA

Centrale di Cassano d'Adda (MI)

ALLEGATO N. 4

VERIFICHE INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO



A2A Gencogas SpA

Centrale di Cassano d'Adda (MI)

ALLEGATO N. 5

DOCUMENTAZIONE FORNITA DAL COMMITTENTE



A2A Gencogas SpA

Centrale di Cassano d'Adda (MI)

ALLEGATO N. 6

DOCUMENTAZIONE DEL LABORATORIO DI PROVA