

Direzione Ambiente ed Energia
Settore Servizi Pubblici Locali, Energia e
Inquinamenti

DECRETO 26 settembre 2016, n. 9721
certificato il 30-09-2016

**Modifica DD 1743/2014 - Procedura di riferimento
per il controllo delle emissioni da impianti geotermo-
elettrici.**

IL DIRIGENTE

Vista la legge 23 luglio 2009, n. 99 “Disposizioni per lo sviluppo e l'internazionalizzazione delle imprese, nonché in materia di energia”;

Visto il Decreto legislativo 11 febbraio 2010, n. 22 “Riassetto della normativa in materia di ricerca e coltivazione delle risorse geotermiche, a norma dell'articolo 27, comma 28, della legge 23 luglio 2009, n. 99”

Vista la Legge Regionale n. 39 del 24 febbraio 2005 recante “Disposizioni in materia di energia”;

Visto il Decreto legislativo n. 152 del 3 aprile 2006, “Norme in materia ambientale” e successive modifiche ed integrazioni;

Visto il decreto legislativo 3 Agosto 2007, n. 152 “Attuazione della direttiva 2004/107/CE concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente”;

Vista la Legge Regionale n. 9 del 11 febbraio 2010 “Norme per la tutela della qualità dell'aria” e successive modifiche ed integrazioni;

Vista la Legge Regionalen. 10 del 12 febbraio 2010, “Norme in materia di valutazione ambientale strategica (VAS), di valutazione di impatto ambientale (VIA) e di valutazione di incidenza” e successive modifiche ed integrazioni;

Visto il Decreto legislativo n. 155 del 13 agosto 2010 “Attuazione della Direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa” e successive modifiche ed integrazioni;

Vista la L. R. n. 22 del 3/03/2015 e s.m.i. “Riordino delle funzioni provinciali e attuazione della legge 7 aprile 2014, n.56 (Disposizioni sulle città metropolitane, sulle province, sulle unioni e fusioni di comuni). Modifiche alle leggi regionali 32/2002, 67/2003, 41/2005, 68/2011, 65/2014”;

Richiamata la Deliberazione del Consiglio regionale n. 44 del 25 giugno 2008 con la quale è stato approvato il Piano Regionale di Risanamento e Mantenimento della qualità dell'aria (PRRM 20082010) ed in particolare il punto 4.3 del PRRM 2008-2010, nel quale è indicato l'intervento AP3 “Miglioramento delle prestazioni ambientali delle centrali geotermoelettriche” che impegna la Giunta regionale ad adottare uno specifico provvedimento;

Vista la Deliberazione della Giunta Regionale n. 344 del 22 marzo 2010 “Criteri direttivi per il contenimento delle emissioni in atmosfera delle centrali geotermoelettriche”;

Vista la Deliberazione della Giunta Regionale n. 904 del 04.11.2013 “Protocollo di gestione e manutenzione impianti” e “Documento di impianto” e ulteriori disposizioni con la quale è stata abrogata l'Appendice II dell'allegato A alla citata DGR 344/2010 contenente il Decreto dirigenziale n° 2750 del 12 maggio 2003 “Adozione della procedura di riferimento per il controllo delle emissioni di impianti geotermoelettrici” indicata come riferimento operativo, al fine di adeguarne i contenuti al nuovo quadro normativo ed alle norme tecniche di riferimento e conferito mandato al Dirigente Responsabile del Settore “Energia, Tutela della qualità dell'aria e dall'inquinamento elettromagnetico e acustico” di provvedere in tal senso;

Visto il Decreto Dirigenziale 1743 del 08.05.2014 “Approvazione procedure di campionamento ed analisi emissioni geotermiche” che dispone tra l'altro, in considerazione delle particolari condizioni di emissione alle torri di raffreddamento e delle parziali discordanze tra le misure effettuate dal soggetto gestore nell'ambito degli autocontrolli previsti e da ARPAT nello svolgimento delle funzioni di controllo, una fase di intercalibrazione, limitatamente alla determinazione del mercurio, tra le misure adottate da ARPAT e dal soggetto gestore, da svolgersi secondo il protocollo riportato in Allegato B, da concludersi entro il 31 dicembre 2014;

Visto il Decreto Dirigenziale 4192 del 30.09.2014 “Correzione errore materiale al Decreto Dirigenziale 1743 del 08.05.2014;

Visto il Decreto Dirigenziale n°17 del 09.01.2015 con il quale, a seguito delle discordanze rilevate tra le misure di mercurio in emissione effettuate da ARPAT e dal soggetto gestore, è stata prorogata al 31.12.2015 la scadenza della fase di intercalibrazione;

Considerato che con lo stesso Decreto è stato ritenuto opportuno coinvolgere nella fase di intercalibrazione un soggetto esterno, successivamente individuato da ARPAT nel CNR;

Visto il Decreto del Direttore Generale ARPAT n.88 del 20.05.2015 “Accordo di collaborazione scientifica fra CNR-IGG ed ARPAT per la realizzazione di un protocollo di acquisizione ed analisi dei campioni post trattamento per la determinazione di Hg ed H2S in uscita dalle centrali geotermiche”;

Vista la nota ARPAT del 26.11.2015 con la quale si ritiene necessario un ulteriore periodo di valutazione delle tecniche di campionamento ed analisi per il completo allineamento delle misure;

Visto il Decreto Dirigenziale n. 5701 del 27.11.2015 con il quale è stata prorogata al 30.06.2016 la scadenza della fase di intercalibrazione delle misure di mercurio in emissione prevista dal Decreto n. 17 del 09.01.2015;

Visto il Rapporto conclusivo predisposto dal CNR di Pisa, Istituto di Geoscienze e Georisorse, trasmesso con nota ARPAT del 08.07.2016, redatto, in accordo con ARPAT ed il soggetto gestore, in esito alla fase di intercalibrazione disposta con il citato Decreto Dirigenziale 1743 del 08.05.2014;

Ritenuto pertanto di integrare il documento “Procedura di riferimento per il controllo delle emissioni da impianti geotermoelettrici”, riportato in allegato 2 all’allegato A al Decreto Dirigenziale 1743 del 08.05.2014, limitatamente

alle modalità di campionamento ed analisi per la determinazione delle emissioni di mercurio dalle Torri di raffreddamento, con le procedure riportate in allegato 1 al presente Decreto, di cui costituisce parte integrante;

DECRETA

1. di integrare il documento “Procedura di riferimento per il controllo delle emissioni da impianti geotermoelettrici”, riportato in allegato 2 all’allegato A al Decreto Dirigenziale 1743 del 08.05.2014, limitatamente alle modalità di campionamento ed analisi per la determinazione delle emissioni di mercurio dalle Torri di raffreddamento, con le procedure riportate in allegato 1 al presente Decreto, di cui costituisce parte integrante;

2. di trasmettere il presente decreto ad ARPAT e ad Enel Green Power.

Il presente atto è pubblicato integralmente sul BURT ai sensi degli articoli 4, 5 e 5 bis della l.r. 23/2007 e sulla banca dati degli atti amministrativi della Giunta regionale ai sensi dell’art. 18 della l.r. 23/2007.

Il Dirigente

Renata Laura Casini

SEGUE ALLEGATO

Allegato 1

“Procedura di campionamento per la determinazione del mercurio in uscita dalle torri di raffreddamento”

Accordo di collaborazione scientifica fra CNR-IGG ed ARPAT per la realizzazione di un protocollo di acquisizione ed analisi dei campioni post trattamento per la determinazione di Hg ed H₂S in uscita dalle centrali geotermiche.

INDICE

- 1. SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE**
 - 2. RIFERIMENTI NORMATIVI**
 - 3. TERMINI E DEFINIZIONI**
 - 4. PRINCIPIO**
 - 5. APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO**
 - 5.1 CONDIZIONI DI CAMPIONAMENTO**
 - 5.2 REQUISITI GENERALI**
 - 5.3 APPARECCHIATURE DI CAMPIONAMENTO ISOCINETICO (NON APPLICABILE)**
 - 8**
 - 5.4 APPARECCHIATURE DI CAMPIONAMENTO**
 - 5.5 ASSORBITORI**
 - 5.6 FILTRO (NON APPLICABILE)**
 - 5.8 FLACONI E CONTENITORI DI CONSERVAZIONE**
 - 5.9 MATERIALI PER L'APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO**
 - 5.10 UNITA' DI ASPIRAZIONE**
 - 5.11 MISURATORE DEL VOLUME DI GAS**
 - 5.12 APPARECCHIATURE AGGIUNTIVE**
 - 6. REAGENTI**
 - 6.1 GENERALITÀ**
 - 6.2 REAGENTI IMPIEGATI**
 - 6.3 SCELTA DELLE SOLUZIONI DI ASSORBIMENTO**
 - 6.4 REAGENTI PER IL RISCIAQUO DELL'APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO DOPO IL CAMPIONAMENTO**
 - 7. PROCEDIMENTO**
 - 7.1 REQUISITI GENERALI**
 - 7.2 PRE-PULIZIA DELL'APPARECCHIATURA**
 - 8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI**
 - 9. RAPPORTO DI PROVA**
- APPENDICE A**
- APPENDICE B: ESEMPI DI ASSORBITORI**
- APPENDICE C: PROCEDURA DI PULIZIA DELLE APPARECCHIATURE DI CAMPIONAMENTO**

1. SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo costituisce un adattamento della norma UNI-EN-13211:2003 "Qualità dell'aria, emissione da sorgente fissa, metodo manuale per la determinazione di mercurio totale", per il corretto prelievo e analisi del mercurio totale negli effluenti gassosi emessi dalle torri refrigeranti delle centrali geotermoelettriche. Il presente metodo estende la validazione del suddetto metodo UNI-EN-13211:2003 a valori:

- di concentrazione del mercurio compresi tra 20 ng/Nm³ a 500 µg/Nm³ (la norma originale è validata per concentrazioni di mercurio compresi tra 1 µg/Nm³ a 500 µg/Nm³).
- di ossigeno nel fluido campionato ≤ 21% vol. sul gas secco (la norma originale è validata per concentrazioni di ossigeno compresi tra 8% 15% vol.).
- di temperatura del fluido campionato compresa tra 10°C e 60°C (la norma originale è validata per temperature del gas campionato comprese tra 60 e 140 °C).

2. RIFERIMENTI NORMATIVI

Il presente metodo rimanda, mediante riferimenti datati e non, a disposizioni contenute in altre pubblicazioni. Tali riferimenti normativi sono citati nei punti appropriati del testo e vengono di seguito elencati. Per quanto riguarda i riferimenti datati, successive modifiche o revisioni apportate a dette pubblicazioni valgono unicamente se introdotte nel presente metodo come aggiornamento o revisione. Per i riferimenti non datati vale l'ultima edizione della pubblicazione alla quale si fa riferimento (compresi gli aggiornamenti).

EN 1483 "Water quality – Determination of mercury"

EN 13284-1:2002 "Stationary source emissions - Determination of low range mass concentrations of dust - Manual gravimetric method"

EPA 7470A:1990 "Mercury in liquid waste (manual cold-vapor technique)"

EPA 6010C:2007 "Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry"

UNI-EN ISO 16911-1:2013 "Emissioni da sorgente fissa, determinazione manuale e automatica della velocità di flussi in condotti, parte 1: metodo di riferimento manuale"

UNI-EN 15259:2008 "Qualità dell'aria, misurazione di emissione da sorgente fissa, requisiti delle sezioni e dei siti di misurazione e dell'obiettivo, del piano e del rapporto di misurazione"

EPA 29: "Determination of metals emissions from stationary sources".

3. TERMINI E DEFINIZIONI

Ai fini del presente metodo, si applicano i termini e le definizioni seguenti:

Mercurio: mercurio e mercurio nei suoi composti.

Mercurio totale: somma del mercurio nell'effluente gassoso, indipendentemente dallo stato fisico (gassoso, disciolto in gocce, solido, assorbito nelle particelle).

Campionamento rappresentativo: campionamento a portata costante nel numero minimo richiesto di punti di campionamento sul piano di campionamento, come indicato nel EN 13284-1:2002. A differenza di quanto riportato nella norma europea UNI-EN-13211:2003, per il campionamento rappresentativo non deve essere garantito l'isocinetismo in quanto non presente particolato solido e/o goccioline al di sopra di $1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$.

Assorbitore: dispositivo in cui il mercurio gassoso (e il mercurio collegato alle piccole particelle che non sono filtrate) è assorbito in una soluzione di assorbimento. Come assorbitore possono essere impiegati indistintamente impinger o gorgogliatori le cui dimensioni di dettaglio sono specificate al paragrafo 5.5.

4. PRINCIPIO

Il fluido viene campionato in prossimità della bocca di uscita della torre di raffreddamento tramite una sonda a cui sono collegati tubi in teflon per il trasporto del gas campionato agli assorbitori. Nell'effluente della torre di una centrale geotermica non è presente particolato solido secco, rendendo non necessario l'utilizzo di un filtro nel sistema di campionamento. Gli assorbitori impiegati sono tre di cui il primo vuoto per la raccolta del vapore condensante e del drift trascinato e il secondo e il terzo contenenti la soluzione di cattura del mercurio a base di KMnO_4 acido.

Un flusso campione dell'effluente gassoso è estratto in modo rappresentativo dal camino di una delle celle della torre refrigerante, per un determinato periodo di tempo, con un flusso controllato (5 l/min) e un volume noto (da 1500 a 1800 l).

Al termine del periodo di campionamento, la soluzione di assorbimento è raccolta per essere portata in laboratorio e sottoposta alle successive analisi entro due settimane.

I dati di campionamento e analisi sono combinati, e i risultati espressi in microgrammi di mercurio totale per ogni metro cubo normale ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) di effluente gassoso¹ secco.

L'analisi del mercurio può essere eseguita in conformità alla EN 1483, EPA 7470A:1990, EPA 29 modificato o EPA 6010C:2007. La misura della portata di aeriforme emesso dalla torre refrigerante, necessaria a calcolare le portate in massa degli analiti, viene effettuata mediante misura puntuale della velocità con misuratore a turbina, in punti stabiliti con riferimento alla norma UNI-EN ISO 16911-1:2013.

La portata misurata è riferita all'aeriforme umido alle condizioni di T e P della torre nel punto di campionamento, la correzione da secco ad umido è fatta mediante calcolo ipotizzando che l'aeriforme all'uscita della torre sia in condizioni di saturazione (l'errore introdotto da questa approssimazione è trascurabile rispetto a quello di misura della portata). Questa correzione è necessaria in quanto la concentrazione analitica misurata in campo è riferita all'aria secca perché effettuata a valle della trappola a gel di silice (vedi paragrafo 8.1.5).

¹ m³ espresso come m³ in condizioni secche, normalizzate a 0°C e 101,325 kPa.

5. APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO

5.1 CONDIZIONI DI CAMPIONAMENTO

Come evidenziato ai capitoli 3 e 4 il campionamento viene eseguito in modalità non isocinetica. Il campionamento può essere infatti effettuato in modalità non isocinetica dato che la concentrazione del mercurio nel drift (polveri non presenti) è sempre inferiore a $1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$.

5.2 REQUISITI GENERALI

L'apparecchiatura di campionamento consiste di:

- Una sonda con tubi in teflon di diametro 10 mm. Per questa applicazione viene utilizzata una sonda a temperatura non controllata e priva di ugello. La sonda non è termostata in quanto la temperatura dei gas campionati è prossima a quella ambiente.
- Una serie di assorbitori
- Un sistema di termostatazione a bagno acqua/ghiaccio in cui alloggiare gli assorbitori
- Gel di silice per la rimozione dell'umidità residua
- Una pompa di aspirazione per garantire il desiderato flusso di gas campionato (5 l/min). Tale pompa deve essere dotata di contatore volumetrico per quantificare il volume di gas campionato (1500 - 1800 l).

In Figura 1 si riporta lo schema del sistema di campionamento impiegato per la determinazione del solo mercurio in fase gas in uscita dalle torri di raffreddamento delle centrali geotermoelettriche.

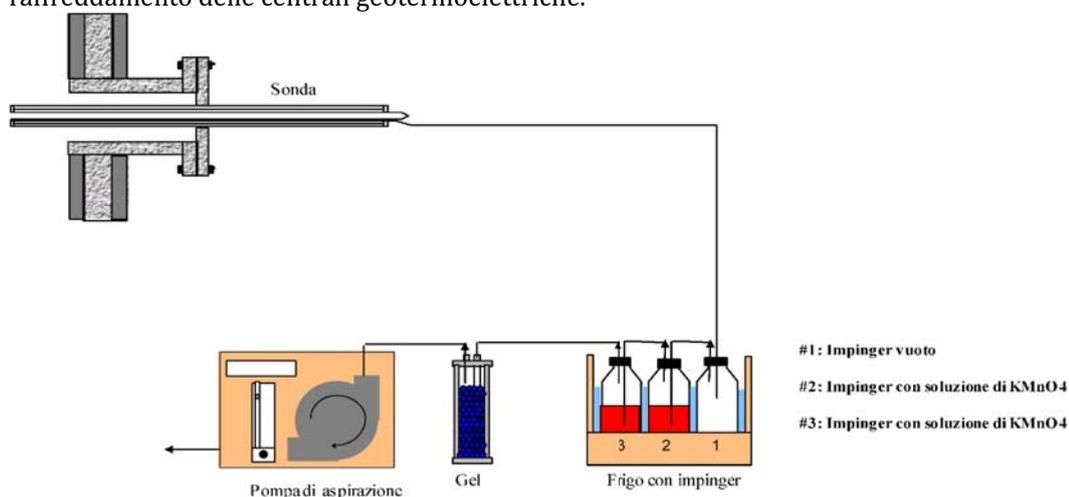


Figura 1 – Sistema di campionamento impiegato per il campionamento del mercurio. Cortesia ENEL

In caso di campionamento simultaneo di metalli e mercurio si applica il metodo EPA 29 modificato, integrato con le varianti validate dal CNR per quanto riguarda il mercurio (fig. 2).

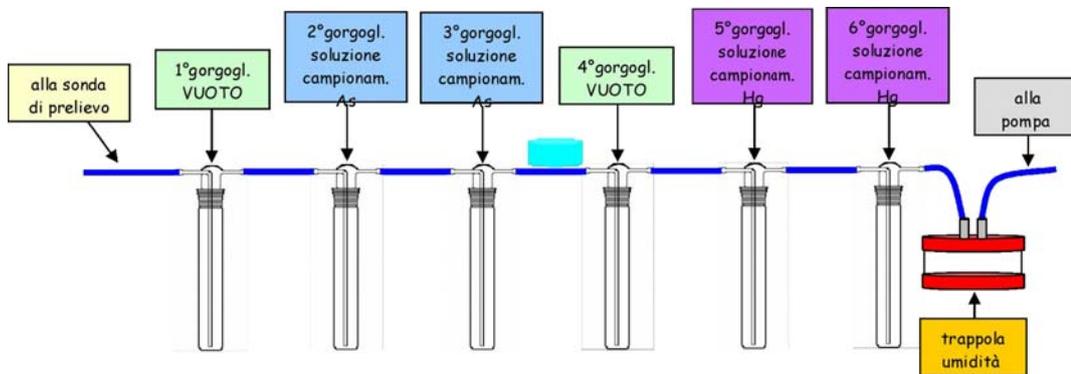


Figura 1 – Sistema di campionamento impiegato per il campionamento dei metalli e del mercurio. Cortesia ARPAT

5.3 APPARECCHIATURE DI CAMPIONAMENTO ISOCINETICO (non applicabile)

5.4 APPARECCHIATURE DI CAMPIONAMENTO

L'apparecchiatura dovrà prevedere una sonda di campionamento composta di uno dei materiali di cui al paragrafo 5.9 e non richiederà la termostatazione della linea di campionamento.

5.5 ASSORBITORI

Per una raccolta efficiente, gli assorbitori devono essere posizionati in serie. A monte di tali assorbitori è utilizzato un ulteriore assorbitore vuoto (volume circa 250 ml) come trappola per la condensa. Per l'accettabilità del campione, la quantità di mercurio raccolta nel secondo assorbitore dovrà essere inferiore al 30% della quantità totale di mercurio in entrambi gli assorbitori per concentrazioni superiori a $1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Nel caso si misurino concentrazioni inferiori a $1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ la suddetta ripartizione non deve essere necessariamente rispettata ai fini dell'accettabilità del campione. Possono essere utilizzati indistintamente impinger o gorgogliatori senza setti porosi a causa del flusso di 5 l/min.

La linea di assorbitori è quindi costituita da:

- Un assorbitore vuoto di volume circa 250 ml, per raccogliere il vapore condensante.
- Due assorbitori per ciascuna linea di campionamento che possono essere costituiti da:
 - Due gorgogliatori di diametro interno pari a circa 4,5 cm (volume 250 ml) oppure due impinger di diametro interno pari a circa 3,0 cm (volume di 180 ml).

All'interno dei suddetti assorbitori deve essere posta:

- 100 ml di soluzione ossidante (KMnO₄ acido 2% vol), nel caso di assorbitori da 250 ml
- 60 ml di soluzione ossidante (KMnO₄ acido 2% vol), nel caso di impiego di assorbitori di 180 ml

5.6 FILTRO (non applicabile)

5.7 CONNESSIONI

Indicazioni per la scelta dei materiali per le connessioni tra le diverse parti dell'apparecchiatura di campionamento sono fornite al paragrafo 5.9 e devono essere utilizzate per le parti a contatto con l'effluente gassoso contenente mercurio.

Le connessioni in silicone che collegano le varie trappole devono essere brevi e la superficie a contatto con il fluido deve essere inferiore a 2 cm² per ciascun raccordo.

NOTA: le suddette connessioni in silicone devono essere sostituite a valle di ciascun campionamento per evitare assorbimenti e successivi rilasci di mercurio campionato.

5.8 FLACONI E CONTENITORI DI CONSERVAZIONE

Il materiale dei flaconi di conservazione per le soluzioni di assorbimento è indicato in 5.9. I flaconi di conservazione per la soluzione di permanganato/acido solforico (2% m/m KMnO₄/10% m/m H₂SO₄, vedere par. 6.2) devono essere oscurati o conservati al riparo dalla luce per evitare la maggiore formazione di MnO₂.

5.9 MATERIALI PER L'APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO

Le parti dell'apparecchiatura di campionamento a contatto con l'effluente gassoso contenente il mercurio, o con liquidi contenenti mercurio, devono essere dei materiali riportati in Tabella 1.

Tabella 1 – Materiali per l'apparecchiatura di campionamento.

Parte della apparecchiatura	Materiale	Note
Sonda di campionamento (tubo di aspirazione interno)	PTFE	
Assorbitori (gorgogliatori o impinger)	Vetro borosilicato	
Raccordi di connessione tra gli assorbitori	Silicone (con una superficie interna totale < 2 cm ²)	
Tubi di connessione (tra ultimo assorbitore e gel di silice e tra gel di silice e pompa)	Silicone e/o altri materiali	
Flaconi di conservazione provvisti di tappo	Polietilene a bassa densità (LDPE) Polietilene ad alta densità (HDPE)	

5.10 UNITA' di ASPIRAZIONE

L'unità di aspirazione deve essere a tenuta di gas (vedere 7.3.4) e in grado di estrarre almeno le portate di gas desiderate dal condotto (5 l/min).

Possono essere utilizzate anche valvole per l'arresto del flusso di gas o del retroflusso dovuto alla bassa pressione nella linea di campionamento.

I flussimetri (regolatore a sezione variabile, piastra con orifizi, ecc.) sono fortemente raccomandati per monitorare la portata. I flussimetri devono essere sottoposti a prova di tenuta.

5.11 MISURATORE DEL VOLUME DI GAS

Per misurare il volume di gas, devono essere utilizzate misurazioni della portata su base secca. I requisiti per le misurazioni della portata su base secca sono:

- Presenza di un filtro a gel di silice a monte della pompa
- Pompa a tenuta di gas
- Flussimetro di regolazione della portata
- Misuratore del volume gassoso secco (incertezza <2% alla portata desiderata pari a 5 l/min), con pressione assoluta associata e misurazione della temperatura (incertezza di misura < 1%).

5.12 APPARECCHIATURE AGGIUNTIVE

Al fine di garantire una temperatura costante della soluzione di fissaggio durante il campionamento, gli assorbitori devono essere alloggiati in un sistema di termostatazione del tipo acqua/ghiaccio (rif. EPA 29).

6. REAGENTI

6.1 GENERALITÀ

Utilizzare esclusivamente reagenti di grado analitico riconosciuto e acqua distillata o deionizzata, tutti con il minor contenuto possibile di mercurio.

AVVERTENZA Utilizzare i reagenti in conformità ai regolamenti appropriati sulla salute e la sicurezza.

6.2 REAGENTI IMPIEGATI

Utilizzare i reagenti appropriati per la pre-pulizia dell'apparecchiatura di campionamento riportati di seguito:

- Potassio permanganato a basso contenuto di Hg (max 0.000005 %)
- Acido solforico 95-97% a basso contenuto di Hg (max 0.005 ppm)
- Acido nitrico 65% a basso contenuto di Hg

- Cloruro di idrossilammonio (HONH₃Cl), 10% m/m
- Acido cloridrico 1 M a basso contenuto Hg

In ogni caso scelte alternative prevederanno l'utilizzo di reagenti ad alto grado di purezza per analisi al minimo contenuto di mercurio tra quelli disponibili. Per la procedura di lavaggio si rimanda all'Appendice C.

6.3 SCELTA DELLE SOLUZIONI DI ASSORBIMENTO

6.3.1 Generalità

La soluzione utilizzata per l'assorbimento del mercurio gassoso è costituita da una soluzione di permanganato di potassio/acido solforico (KMnO₄ 2% m/m / H₂SO₄ 10% m/m)

Il tempo massimo di conservazione della soluzione di assorbimento prima del campionamento è una settimana.

AVVERTENZA: le soluzioni dovranno essere conservate al buio ed in flaconi muniti di tappo che permetta lo sfiato dei gas prodotti nella decomposizione delle soluzioni stesse (ossigeno)

Nota 1: l'efficienza di assorbimento delle soluzioni è stata verificata con prove di laboratorio

Nota 2: nel caso di campionamento di tutti i metalli (rif. Figura 2), i reattivi impiegati dovranno essere, oltre a quelli specificati di seguito, anche quelli riportati in EPA 29, tutti caratterizzati da basso tenore di mercurio se disponibili sul mercato.

6.3.2 Soluzione di assorbimento I (KMnO₄ 2% m/m H₂SO₄ 10% m/m)

Aggiungere lentamente 60 ml di H₂SO₄ (d=1,84 kg/L, da 95% m/m a 97% m/m) a 800 ml di soluzione di acqua distillata o deionizzata. Pesare 22 g di KMnO₄, miscelare gradualmente con la soluzione di H₂SO₄ e agitare fino a dissoluzione di KMnO₄. Riempire di acqua fino a 980 ml e miscelare. Aggiungere 2 ml di HCl (1 M), portare ad un volume di 1000 ml acqua e miscelare. Conservare al buio. La soluzione deve essere preparata entro i tre giorni precedenti il campionamento.

6.3.3 Soluzione di assorbimento II (K₂Cr₂O₇ 4% m/m / HNO₃ 20% m/m): non si applica

6.4 REAGENTI PER IL RISCIAQUO DELL'APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO DOPO IL CAMPIONAMENTO

6.4.1 Soluzione di HNO₃, 10% m/m

Ottenere o preparare una soluzione di HNO₃ 10% m/m diluendo con acqua la soluzione iniziale al 65% m/m.

6.4.2 Soluzione di risciacquo per assorbitori.

Per il risciacquo degli assorbitori deve essere utilizzata una soluzione di cloruro di idrossilammonio (HONH_3Cl), 10% m/m.

AVVERTENZA: Seguire i requisiti di salute e sicurezza per l'uso del cloruro di idrossilammonio.

7. PROCEDIMENTO

7.1 REQUISITI GENERALI

Il campionamento deve essere effettuato a diversi affondamenti che variano a seconda della tipologia di torre di raffreddamento:

- Torre a tiraggio naturale - lungo il passamano del camminamento interno viene ancorato un tubo di prelievo di opportune dimensioni (diametro di 10 mm), in corrispondenza dei punti rappresentativi di superfici (corone circolari) con portata equivalente; il raggio medio di questo tipo di torre è di circa 19 metri, e il tubo di campionamento viene posizionato a circa 1,2 m, 4,0 m, 7,5 m e 12,5 m dal bordo. La raccolta deve essere in equivolumi.
- Torre a tiraggio forzato - a circa 90 cm sopra i ventilatori della cella indagata sono stati predisposti quattro bocchelli di campionamento e misura disposti a 90° l'uno dall'altro in corrispondenza di 2 diametri. La sonda viene introdotta nella cella e posta a contatto con il gas attraverso i suddetti bocchelli. Il raggio medio di queste celle è di circa 4,5 metri, e i punti di campionamento sono a circa 0,50 m, 1,20 m, 2,00 m e 3,20 m dal bordo. In questo tipo di torre sono indagati, quando possibile, due o più raggi contigui di una cella.

Il campionamento deve essere effettuato prelevando lo stesso volume di gas in tutti gli affondamenti delle torri specificati ai punti precedenti (450 l circa, nel caso di n°4 affondamenti).

Il campionamento può essere semplificato ed eseguito in un solo punto della sezione del condotto nel caso di flusso altamente omogeneo, quando le misurazioni di sondaggio preliminare mostrino che sono soddisfatti i seguenti criteri:

- lo scarto tipo delle velocità è minore del 10% del valore medio delle velocità;
- le differenze delle temperature locali variano di meno di 10°C .

Nel suddetto caso il punto di campionamento deve essere posizionato in corrispondenza del punto in cui è stata misurata la velocità più elevata. Quando il campionamento è eseguito in tali condizioni, ad almeno 0,1 diametri di distanza dalla parete, tale scelta deve essere giustificata nel rapporto di prova e supportata dai risultati delle misurazioni di sondaggio preliminare.

7.2 PRE-PULIZIA DELL'APPARECCHIATURA

Tutte le parti dell'apparecchiatura di campionamento a contatto con il mercurio devono essere pulite prima del campionamento.

Le seguenti parti devono essere pulite:

- sonda (tubo interno);
- tubi di connessione;
- assorbitori;
- contenitori di conservazione dei reagenti di cui al capitolo 6.

La pulizia sarà eseguita utilizzando il procedimento riportato nell'Appendice C.2 per la sonda e i tubi di connessione e C.3 per gli assorbitori e i contenitori di conservazione reagenti. Tale procedura di lavaggio si deve applicare a tutte le apparecchiature riportate in Figura 2 nel caso di campionamento di tutti i metalli.

Per verificare la qualità della procedura di lavaggio è necessario conservare le soluzioni di lavaggio impiegate per il lavaggio degli assorbitori al fine di verificare il contenuto di mercurio qualora fosse necessario a seguito di misure non conformi (incluse le soluzioni di lavaggio di tutti gli assorbitori previsti in EPA 29, nel caso di campionamento di tutti i metalli).

Si consiglia di preparare le soluzioni di lavaggio all'occorrenza e di ri-prepararle all'inizio di ogni campagna sperimentale.

E' consigliabile effettuare un campionamento in bianco dell'intero processo (punto 7.4 della norma).

La qualità dei reagenti utilizzati deve essere conforme al paragrafo 6.2.

7.3 Preparazione e installazione dell'apparecchiatura

7.3.1 Non Applicabile

7.3.2 Non Applicabile

7.3.3 Installazione degli assorbitori

Gli assorbitori impiegati sono tre di cui il primo vuoto per la raccolta del vapore condensante e del drift trascinato e il secondo e il terzo contenenti:

- 100 ml di soluzione ossidante (KMnO_4 acido 2% vol), nel caso di assorbitori da 250 ml.
- 60 ml di soluzione ossidante (KMnO_4 acido 2% vol), nel caso di impiego di assorbitori di 180 ml.

I suddetti assorbitori devono essere installati all'interno di un frigo o bagno di ghiaccio al fine di garantire una temperatura costante del gas campionato durante tutto il campionamento.

AVVERTENZA Poiché le soluzioni di assorbimento sono altamente corrosive, si devono prendere adeguate misure di sicurezza per evitare lesioni personali e/o danni all'apparecchiatura in caso di rottura o perdita degli assorbitori.

7.3.4 Prove di tenuta

L'intera apparecchiatura deve essere sottoposta a prove di tenuta prima di ogni campionamento.

7.3.5 Installazione dell'apparecchiatura nella posizione di campionamento.

Installare l'apparecchiatura di campionamento montata e completa nella posizione di campionamento sul piano di calpestio e collocare la sonda di campionamento nell'apertura di campionamento della cella della torre refrigerante selezionata per le misure. Tutte le apparecchiature di campionamento installate sul piano di calpestio devono rispettare le normative vigenti in termini di sicurezza. Evitare qualsiasi flusso gassoso non intenzionale attraverso l'apparecchiatura di campionamento prima del campionamento in caso di bassa pressione condotto nella cella.

La sonda di prelievo è costituita da uno o più tubi in teflon di diametro 10 mm vincolati ad una trave rigida inseribile all'interno della cella tramite una tubazione flangiata posta a circa 2m dal piano di calpestio. Sono previste 4 prese flangiate allo scopo di permettere il prelievo lungo 4 raggi mutuamente ortogonali.

7.4 CAMPIONAMENTO IN BIANCO

Per controllare il procedimento completo, devono essere prelevati campioni in bianco dei reattivi e campioni del lavaggio degli assorbitori allo scopo di assicurare un adeguato livello di qualità alla misurazione. Si consiglia inoltre di effettuare un bianco di processo. Qualora vi siano risultati positivi superiori al LOQ (Limite di Quantificazione), il valore viene sottratto dal risultato analitico (in concentrazione).

7.5 PRESTAZIONI DEL CAMPIONAMENTO

Montare l'apparecchiatura e controllare le eventuali perdite. Registrare le letture del dispositivo di misurazione del gas e la pressione ambiente. Avviare le pompe di prelievo, impostare la portata di campionamento ed estrarre l'effluente gassoso dal condotto. Registrare la temperatura e la pressione nel dispositivo di misurazione del gas all'avvio e almeno ogni affondamento.

Eseguire il campionamento in conformità alle UNI-EN ISO 16911-1: e UNI-EN 15259:2008. Per ogni sessione di prelievo devono essere effettuate tre repliche in parallelo.

Dopo il tempo di campionamento richiesto, interrompere l'estrazione dell'effluente gassoso. Registrare le letture del dispositivo di misurazione del gas, la pressione ambiente e la temperatura del gas campionato. Se la soluzione di assorbimento ($\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$) si è scolorita durante il campionamento, il campionamento stesso non è valido.

7.6 SMONTAGGIO DELL'APPARECCHIATURA

7.6.1 Non Applicabile

7.6.2 Non Applicabile

7.6.3 Risciacquo dei tubi di connessione al primo assorbitore
Vedi Appendice C.2.

7.6.4 Raccolta delle soluzioni di assorbimento dagli assorbitori.

Utilizzare flaconi nuovi e separati per la raccolta della soluzione di assorbimento di ciascun assorbitore marcati ed identificati.

Al fine di garantire il completo trasferimento della soluzione di campionamento nei flaconi di conservazione è necessario seguire la seguente procedura suddivisa in 2-3 steps consecutivi:

1. Risciacquare gli assorbitori con 0,5-2 mL di una soluzione di cloruro di idrossilammonio (HONH_3Cl), 10% m/m.
2. Risciacquare acido nitrico al 10% circa 0,5 mL, nel caso gli assorbitori presentino ancora tracce di soluzione di assorbimento o presenza di MnO_2 (tracce di colorazione marrone).

Le suddette soluzioni di lavaggio devono essere riunite alle corrispondenti soluzioni di assorbimento per successiva analisi.

7.6.5 Risciacquo dell'apparecchiatura di campionamento

Per la procedura di lavaggio vedi Appendice C.2. Le soluzioni di lavaggio di cui ai paragrafi 7.6.3 e 7.6.5 devono essere riunite e conservate in un flacone marcato ed identificato per successiva analisi.

7.7 REQUISITI PER LA CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI

I campioni nei flaconi di conservazione in HDPE o LDPE devono essere conservati a una temperatura minore di 6°C (frigorifero) e in assenza di luce. I campioni devono essere analizzati entro due settimane dal campionamento.

7.8 PRETRATTAMENTO PRIMA DELL'ANALISI

7.8.1 Generalità

Prima di poter analizzare i diversi campioni, è necessario un pre-trattamento. Tale pretrattamento è descritto ai paragrafi 7.8.3 e 7.8.4. Le concentrazioni dei reagenti necessari sono indicate nelle norme analitiche di riferimento EN 1483, EPA 7470A:1990, EPA 29 o EPA 6010C:2007.

7.8.2 Non applicabile

7.8.3 Soluzione di assorbimento

Aggiungere gradualmente la soluzione di cloruro di idrossilammonio (HONH_3Cl), 10% m/m all'intero campione fino a che la soluzione sia appena scolorita, per evitare fuoriuscite di mercurio gassoso (Hg^0) dal recipiente di reazione prima dell'analisi. Accertarsi che non sia presente MnO_2 nella soluzione o sulle pareti

del contenitore di conservazione (tracce marroni). Riprendere con alcune gocce di soluzione di 2% m/m KMnO_4 - 10% m/m H_2SO_4 b.t. Hg fino a raggiungere una colorazione viola persistente della soluzione di assorbimento. Determinare e registrare il peso o il volume di tale soluzione. Prelevare un sottocampione per l'analisi e analizzarlo immediatamente.

7.8.4 Soluzione di risciacquo

E' auspicabile determinare e registrare il peso o il volume del liquido di risciacquo della linea, del primo assorbitore (vuoto) e dei tubi di interconnessione. Prelevare un sottocampione per l'analisi e analizzarlo immediatamente.

7.9 ANALISI

Le analisi delle soluzioni pretrattate secondo il paragrafo 7.8, potranno essere analizzate in conformità alle seguenti metodiche:

- EN 1483 "Water quality - Determination of mercury"
- EPA 7470A:1990 "Mercury in liquid waste (manual cold-vapour technique)"
- EPA 6010C:2007 "Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry"
- EPA 29: "Determination of metals emissions from stationary sources"

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

8.1 CALCOLO

8.1.1 Contenuto mercurio totale

La concentrazione di Hg nell'effluente gassoso è calcolata con la formula seguente:

$$C_{Hg} = \frac{m_{\text{risciacquo}} + m_{\text{assorbitori}}}{V_{\text{gas}}} 1000 \quad (1)$$

dove:

C_{Hg} = concentrazione di Hg misurata nell'aeriforme della torre (ng/Nm³secco);

Media di tre campionamenti replicati in parallelo

$m_{assorbitori}$ = massa di mercurio raccolta negli assorbitori (ng);

$m_{risciacquo}$ = massa di mercurio raccolta nelle soluzioni di risciacquo (ng);

$V_{gas\ campionato}$ = volume di aeriforme secco campionato a condizioni normali (l).

NOTA: se durante campionamenti preliminari è stato appurato che la configurazione di prelievo adottata non assorbe sensibili quantità di mercurio, la $m_{risciacquo}$ può essere trascurata nella formula (1).

AVVERTENZA Il volume espresso in Nm³ è da considerarsi riferito al gas secco, normalizzato a 0°C e 101325 Pa.

8.1.2 Volume del gas in condizioni di riferimento.

Il calcolo del volume di gas nelle condizioni di riferimento è eseguito mediante:

$$V_{gas} = V_{meas} \frac{273,15}{273,15 + T_{meas}} \frac{P_{meas}}{1013,25} \quad (2)$$

dove:

V = volume del gas secco (l);

V_{meas} = volume del gas secco in litri, nelle condizioni effettive nel caso dei misuratori del gas umido, ricalcolare il volume del gas umido in condizioni secche;

T_{meas} = temperatura media del misuratore del volume di gas in °C;

P_{meas} = pressione media nel misuratore del volume di gas in mbara.

8.1.3 Non Applicabile

8.1.4 Non Applicabile

8.1.5 Calcolo della portata di gas in uscita dalle torri refrigeranti

Per ottenere il valore di portata in diverse condizioni è necessario effettuare i seguenti calcoli:

calcolo della portata secca di aeriforme

$$Q_{secco} = \frac{Q_{umido} \cdot (P_{amb} - P_{H_2O})}{P_{amb}} \quad (3)$$

calcolo della portata secca di aeriforme a condizioni normali

$$QN_{secco} = \frac{P_{amb} \cdot Q_{secco}}{1013 \cdot (T_{torre} + 273,15)} \cdot 273,15 \quad (4)$$

calcolo della portata umida di aeriforme a condizioni normali

$$QN_{umido} = \frac{P_{amb} \cdot Q_{umido}}{1013 \cdot (T_{torre} + 273,15)} \cdot 273,15 \quad (5)$$

Dove:

- Q_{secco} = portata della torre - aeriforme secco (m^3/h)
 Q_{umido} = portata della torre misurata - aeriforme umido (m^3/h)
 P_{amb} = pressione atmosferica al momento del campionamento (mbara)
 P_{H2O} = tensione di vapore dell'acqua nel punto di campionamento (mbara)
 T_{torre} = temperatura della torre nel punto di campionamento ($^{\circ}C$)
 QN_{secco} = portata della torre - aeriforme secco a condizioni normali (Nm^3/h)
 QN_{umido} = portata della torre - aeriforme umido a condizioni normali (Nm^3/h)

8.1.6 - ACCETTABILITA' DELLE REPLICHE (vedi appendice D)

8.2 CARATTERISTICHE PRESTAZIONALI

8.2.1 Introduzione

Per la validazione della presente modifica alla norma europea sono stati eseguiti dei test statistici in collaborazione tra CNR, Arpat e Enel Green Power. Tali test di intercalibrazione hanno permesso di individuare i valori di riferimento per la quantificazione di:

- Limite di rilevazione inferiore stimato pari a $20 \text{ ng}/Nm^3$;
- Ripetibilità pari a $17 \text{ ng}/Nm^3$ per una concentrazione media pari a $310 \text{ ng}/Nm^3$.

8.2.2 Limite di rilevazione inferiore (vedi 8.2.1)

8.2.3 Ripetibilità (vedi 8.2.1)

9. RAPPORTO DI PROVA

Il rapporto di prova deve contenere almeno le informazioni seguenti:

- a) riferimento della presente norma europea;
- b) identificazione e numero del/dei campione/i;
- c) descrizione di impianto e processo;
- d) condizioni operative dell'impianto;
- e) posizione dei punti di campionamento;
- f) numero di punti di campionamento ed identificazione della cella di campionamento;

- g) tempo di campionamento;
- h) volume/i di campionamento;
- i) tipo di assorbitori;
- j) tipo di soluzione di assorbimento;
- k) procedimento di analisi (agente di riduzione, iniezione manuale o in flusso);
- l) contenuto di mercurio totale come concentrazione in massa;
- m) qualsiasi scostamento dalla presente norma.

APPENDICE A

Non Applicabile

APPENDICE B: Esempi di assorbitori

Non Applicabile (vedi paragrafo 5.5).

APPENDICE C: PROCEDURA DI PULIZIA DELLE APPARECCHIATURE DI CAMPIONAMENTO

C.1 Generalità

La pulizia deve essere eseguita in laboratorio in conformità alla buona pratica di laboratorio. Nella presente appendice sono fornite alcune opzioni per la pulizia di apparecchiatura, assorbitori e flaconi di conservazione.

C.2 Linea di prelievo

Dopo ogni misurazione, risciacquare la linea di campionamento, i tubi di connessione e il primo assorbitore (vuoto), con una soluzione di HNO₃ al 10% m/m.

AVVERTENZA La quantità di mercurio presente nella soluzione di lavaggio sarà utilizzata per il calcolo della concentrazione di mercurio nell'aeriforme in uscita dalle torri refrigeranti. Se durante i campionamenti preliminari è stato appurato che tale aliquota non assorbe quantità rilevabili di mercurio, tale soluzione può essere trascurata.

C.3 Assorbitori e contenitori di conservazione reagenti

La procedura di lavaggio degli assorbitori e dei contenitori di conservazione reagenti può essere suddivisa in 5 steps consecutivi:

1. Prelavaggio con 50 mL soluzione di HNO₃ al 10% (b.t. Hg), agitando per circa 5 minuti.
2. Risciacquare con acqua demi q.b.
3. Lavaggio con 50 mL soluzione di assorbimento (2% KMnO₄ b.t. Hg, 10% H₂SO₄ b.t. Hg), agitando per circa 10 minuti.
4. Conservazione delle soluzioni di lavaggio in bottiglie P.E, avendo cura di identificare i gorgogliatori ed i relativi lavaggi (per eventuali controlli analitici).
5. Risciacquare gli assorbitori con 2 mL di soluzione di cloruro di idrossilammonio (HONH₃Cl), 10% m/m.

I contenitori dovranno essere nuovi. Il materiale costituente i flaconi di conservazione dei campioni (PE) deve essere priva di contaminazione da mercurio.

$$IC_{99} = \frac{IC_{99}}{\bar{x}}$$

Un eventuale outliers è individuato se si verifica la condizione:

$$x_i - med > IC_{99} * med$$

Dove med è la mediana dei tre replicati. Secondo i criteri di selezione dei campioni ritenuti accettabili secondo quanto riportato sopra e al paragrafo 5.5 si possono verificare i seguenti casi:

Caso 1: le tre repliche dimostrano un'efficienza di cattura positiva (nessun outlier e nessun campione scartato per ripartizione anomala del mercurio tra gli impinger come specificato al par. 5.5). In questo caso i tre dati sono valutati statisticamente mediante il metodo di cui sopra e, se la valutazione è positiva, il risultato (in concentrazione) si esprime come media delle tre repliche.

Caso 2: solo due repliche dimostrano un'efficienza di cattura positiva (un outlier o un campione scartato per ripartizione anomala del mercurio tra gli impinger come specificato al par. 5.5): il risultato sarà espresso come media dei due risultati normali rimasti.

Caso 3: in cui solo una replica dimostra un'efficienza di cattura positiva (2 outlier o 2 campioni scartati per ripartizione anomala del mercurio tra gli impinger come specificato al par. 5.5). In questo caso il risultato sarà espresso dall'unico valore rimasto.