

detenute. Coordinamento delle politiche sociali e socio sanitarie in ambito carcerario.

Ritenuto inoltre di confermare, fino alla scadenza di cui alla decisione della Giunta regionale n.27 del 29/4/2013 e al relativo decreto attuativo n. 1511 del 30/4/2013:

- l'incarico di responsabilità della posizione organizzativa "Monitoraggio e controllo direzionale" alla dipendente Carla Rizzuti;

- l'incarico di responsabilità della posizione organizzativa "Residenzialità sociale e servizi alle persone detenute in carcere" alla dipendente Maria Rita Caciolli;

Ritenuto, infine, di precisare che la decorrenza del presente atto è fissata nella data del 12 maggio 2014;

DECRETA

1. di modificare parzialmente, per le motivazioni espresse in premessa, la declaratoria della posizione organizzativa "Monitoraggio e controllo direzionale", costituita a diretto riferimento della direzione generale, così come di seguito indicato:

Nuova declaratoria "Supporto alla programmazione della direzione generale per le valutazioni comparative tra i livelli aziendali di area vasta, regionali e nazionale. Coordinamento ai fini dell'integrazione fra i settori della direzione generale per quanto attiene al monitoraggio dei livelli essenziali di assistenza, delle liste di attesa, della farmaceutica e dei dispositivi medici. Integrazione e coordinamento con le altre strutture della direzione generale, in modo particolare attraverso il supporto qualificato alla gestione dei processi trasversali";

2. di modificare la denominazione e, parzialmente, la declaratoria della posizione organizzativa "Residenzialità e servizi alle persone detenute in carcere" così come di seguito indicato:

Nuova denominazione "Residenzialità sociale e servizi alle persone detenute in carcere"

Nuova declaratoria

Coordinamento delle attività del settore in materia di servizi sanitari alle persone detenute in carcere e gestione delle relative problematiche. Politiche per il superamento dell'OPG. Politiche per la tutela delle madri detenute. Coordinamento delle politiche sociali e socio sanitarie in ambito carcerario;

3. di confermare, fino alla scadenza di cui alla decisione della Giunta regionale n.27 del 29/4/2013 e al relativo decreto attuativo n. 1511 del 30/4/2013:

- l'incarico di responsabilità della posizione organizzativa "Monitoraggio e controllo direzionale" alla dipendente Carla Rizzuti;

- l'incarico di responsabilità della posizione organizzativa "Residenzialità sociale e servizi alle persone detenute in carcere" alla dipendente Maria Rita Caciolli;

4. di precisare che la decorrenza del presente atto è fissata nella data del 12 maggio 2014.

Il presente atto è pubblicato integralmente sul Bollettino Ufficiale della Regione Toscana ai sensi degli articoli 4, 5 e 5 bis della legge regionale n. 23/2007 e sulla banca dati degli atti amministrativi della Giunta regionale ai sensi dell'articolo 18 della medesima legge regionale n. 23/2007.

Il Direttore Generale
Valtere Giovannini

Direzione Generale Ambiente, Energia e Cambiamenti Climatici
Settore Energia, Tutela della Qualità dell'Aria e dall'Inquinamento Elettromagnetico e Acustico

DECRETO 8 maggio 2014, n. 1743
certificato il 09-05-2014

Approvazione procedure di campionamento ed analisi emissioni geotermiche.

IL DIRIGENTE

Vista la Legge Regionale 08 gennaio 2009, n. 1 "Testo unico in materia di organizzazione e ordinamento del personale";

Visto il Decreto del Direttore Generale della D.G. Politiche Ambientali, Energia e Cambiamenti Climatici n. 3109 del 01/08/2013 con il quale viene definito l'assetto organizzativo delle Strutture e confermata la responsabilità dirigenziale del Settore "Energia, Tutela della qualità dell'aria e dall'inquinamento elettromagnetico e acustico" al sottoscritto;

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 Regionale n. 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;

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) 2008-2010 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 sottoscritto di provvedere in tal senso;

Visto il documento predisposto da ARPAT “Procedura di riferimento per il controllo delle emissioni di impianti geotermoelettrici”, riportato in allegato A facente parte integrante del presente decreto, da applicarsi per la

verifica di ottemperanza delle prescrizioni contenute nelle autorizzazioni alle emissioni in atmosfera, di competenza delle Amministrazioni provinciali ai sensi della l.r. 9/2010, previste dal d.lgs 152/2006 per il rispetto dei valori limite nell’ambito sia delle funzioni di controllo svolte da ARPAT che degli autocontrolli svolti da soggetto gestore;

Considerato che limitatamente alle tecniche di campionamento ed analisi delle emissioni di mercurio, in considerazione delle particolari condizioni di emissione alle torri di raffreddamento, sussistono parziali discordanze tra le misure effettuate dal soggetto gestore nell’ambito degli autocontrolli previsti e da ARPAT nello svolgimento delle funzioni di controllo;

Ritenuto di stabilire, limitatamente alla determinazione del mercurio in emissione dalle torri di raffreddamento, una fase di verifica tra le tecniche adottate da ARPAT e dal soggetto gestore da svolgersi entro il 31 dicembre 2014 secondo il protocollo di intercalibrazione di cui all’Allegato B, facente parte integrante del presente decreto, al fine di indicare il riferimento in ordine al quale effettuare la sua misurazione; durante tale periodo verrà inoltre approfondita la ricerca di tecniche di determinazione indiretta sulla base delle variabili di processo correlabili alla misura dello specifico inquinante al fine di disporre di modalità di verifica aggiuntive nei casi in cui al termine della intercalibrazione si verificano significativi disallineamenti tra le misure condotte dal gestore e dall’organo di controllo;

Ritenuto di stabilire che in esito ai risultati della fase di intercalibrazione di cui sopra, sarà verificata, in accordo con ARPAT, la necessità di integrare il documento “Procedura di riferimento per il controllo delle emissioni di impianti geotermoelettrici”, riportato in allegato A facente parte integrante del presente decreto;

Ricordato che il Comitato di Coordinamento di cui all’art. 4 della l.r. 9/2010 nella seduta del 14.01.2014 ha esaminato e condiviso i documenti di cui agli allegati A e B facenti parte integrante del presente decreto;

Ritenuto necessario verificare l’aggiornamento delle metodologie di campionamento ed analisi al fine di migliorare l’affidabilità delle misure per la verifica del rispetto dei valori limite di emissione e di integrare, se del caso, la “Procedura di riferimento per il controllo delle emissioni di impianti geotermoelettrici”, riportate in allegato A facente parte integrante del presente decreto;

DECRETA

1. di adottare quale riferimento per la verifica di ottemperanza delle prescrizioni per il rispetto dei valori

limite contenute nelle autorizzazioni alle emissioni in atmosfera previste dal d.lgs 152/2006, di competenza delle Amministrazioni provinciali ai sensi della l.r. 9/2010, nell'ambito sia delle funzioni di controllo svolte da ARPAT che degli autocontrolli svolti da soggetto gestore, la procedura riportata in allegato A "Procedura di riferimento per il controllo delle emissioni di impianti geotermoelettrici" facente parte integrante del presente decreto;

2. di stabilire limitatamente alla determinazione del mercurio una fase di intercalibrazione da concludere entro il 31 dicembre 2014 tra le misure adottate da ARPAT e dal soggetto gestore da svolgersi secondo il protocollo di cui all'Allegato B, facente parte integrante del presente decreto, dai cui esiti sarà verificata la necessità di integrare il documento "Procedura di riferimento per il controllo delle emissioni di impianti geotermoelettrici", riportato in allegato A facente parte integrante del presente decreto;

3. di stabilire che ARPAT periodicamente trasmetta a questo Settore un report sui progressi acquisiti in materia di campionamento ed analisi alle emissioni al fine di integrare, se del caso le "Procedura di riferimento per il controllo delle emissioni di impianti geotermoelettrici", riportate in allegato A facente parte integrante del presente decreto;

4. di trasmettere il presente decreto alle Amministrazioni provinciali di Grosseto, Pisa e Siena.

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
Aldo Ianniello

SEGUE ALLEGATO

Allegato A**PROCEDURA DI RIFERIMENTO PER IL CONTROLLO DELLE EMISSIONI
DEGLI IMPIANTI GEOTERMICHE****INDICE**

- 1. OGGETTO**
- 2. RIFERIMENTI LEGISLATIVI**
- 3. TIPOLOGIA E FREQUENZA DEI CONTROLLI**
- 4. METODOLOGIA DI CONTROLLO**
 - 4.1 ASSETTO DELLE CENTRALI**
 - 4.2 CORRENTI DI PROCESSO CHE CONCORRONO ALLE EMISSIONI**
 - 4.3 CAMPIONAMENTO E ANALISI DELLE EMISSIONI**
 - 4.4 VALUTAZIONE DELLE EMISSIONI**
- 5. CONDIZIONI DI MISURA E SICUREZZA**

ALLEGATO N° 1: ELENCO PARAMETRI

FLUIDO GEOTERMICO DI ALIMENTAZIONE
GAS SCARICATO DAL COMPRESSORE ED IN USCITA DALL'AMIS
TORRE DI RAFFREDDAMENTO
CONDENSE DELLA CENTRALE

ALLEGATO N° 2: ELENCO DEI METODI DI CAMPIONAMENTO ED ANALISI

FLUIDO GEOTERMICO DI ALIMENTAZIONE
GAS SCARICATO DAL COMPRESSORE ED IN USCITA DALL'AMIS
TORRE DI RAFFREDDAMENTO
CONDENSE DELLA CENTRALE

ALLEGATO N° 3: ELENCO DELLE PROVE ANALITICHE PER LE DETERMINAZIONI**ALLEGATO N° 4: ELENCO DEI PARAMETRI AGGIUNTIVI**

1. OGGETTO

La presente procedura descrive le modalità di controllo delle emissioni in atmosfera degli impianti geotermoelettrici collocati nel territorio della Regione Toscana.

Questa procedura di riferimento si applica sia per la verifica del rispetto dei limiti di emissione determinati per tali impianti, che nel caso degli autocontrolli svolti dal gestore.

2. RIFERIMENTI LEGISLATIVI

Le emissioni delle centrali geotermoelettriche (centrali GTE) sono disciplinate dalle seguenti norme:

- Decreto Legislativo 4 aprile 2006 n° 152, Parte Quinta, modificato dal Decreto Legislativo 128 del 29 giugno 2010, all'Allegato I, Parte I e Parte IV, Sezione 2, punto 3, che si applica agli impianti esistenti;
- dalle specifiche autorizzazioni, rilasciate dalla Regione Toscana a partire dal 21 febbraio 2001 e precedentemente dal MICA, che si applicano agli impianti nuovi ed anteriori al 2006. In attesa dell'emanazione di uno specifico Decreto che stabilisca i "valori limite di emissione" per i nuovi impianti, l'Amministrazione può continuare ad utilizzare i valori limite di emissione individuati dall'Allegato I, Parte I e Parte IV, Sezione 2, punto 3 del D. Lgs. 4/04/2006 n° 152, smi, modificandoli in senso più restrittivo coerentemente con l'applicazione delle MTD per il settore considerato.

Nello specifico, il Decreto Legislativo 4 aprile 2006 n° 152, smi, all'Allegato I, Parte I e Parte IV, Sezione 2, punto 3 "Impianti che utilizzano fluidi geotermici", stabilisce che *"Gli effluenti gassosi negli impianti che utilizzano i fluidi geotermici di cui all'articolo 1 della legge 9 dicembre 1986, n° 896, devono essere dispersi mediante torri refrigeranti e camini di caratteristiche adatte. Per ciascuno dei due tipi di emissione i valori di emissione minimi e massimi, di seguito riportati, sono riferiti agli effluenti gassosi umidi ed intesi come media oraria su base mensile: omissis"*.

La normativa attuale ripropone esattamente il dettato precedentemente contenuto nel ex Decreto del Ministero dell'Ambiente 12 Luglio 1990, all'Allegato 3, paragrafo C, lettera c. Il dettato normativo appariva di difficile attuazione a causa dell'indisponibilità di strumentazione idonea al monitoraggio continuo delle emissioni delle centrali GTE che comportava un'evidente problematicità circa la verifica dei valori limite di emissione. Per superare queste difficoltà, pur mantenendo la conformità alla normativa, nel 2003 il Dipartimento delle Politiche Territoriali e Ambientali della Regione Toscana-Giunta Regionale definì, in collaborazione con ARPAT, una "procedura di riferimento per il controllo delle emissioni degli impianti geotermoelettrici" approvata il 12 Maggio 2003 con Decreto n° 2750 del Dirigente Responsabile dell'Area Qualità dell'Aria, Rischi Industriali, Prevenzione e Riduzione Integrata dell'Inquinamento".

La stessa procedura è stata indicata dalla DGR 344/2010 "Criteri direttivi per il contenimento delle emissioni in atmosfera degli impianti geotermici", Appendice II, quale riferimento per il controllo alle emissioni in atmosfera delle centrali GTE situate nel territorio della Regione Toscana, applicabile sia per la verifica del rispetto dei valori limite di emissione in occasione degli accertamenti da parte delle istituzioni pubbliche, sia per gli autocontrolli del gestore.

Considerato che:

- alcuni riferimenti contenuti nella procedura sono rivolti ad atti normativi che, nel periodo intercorso dalla sua emanazione, sono stati sostituiti e/o modificati da provvedimenti di recente

promulgazione,

- le norme tecniche di riferimento circa i metodi di campionamento, di misura e di analisi hanno avuto un'evoluzione che, in alcuni casi, ha comportato la revisione delle preesistenti,
- l'esperienza acquisita sul campo ha consentito di avere una maggior chiarezza in merito a :
 - il reale quadro emissivo che caratterizza le centrali GTE;
 - la possibilità di un concreto utilizzo di metodi alternativi per il campionamento e l'analisi di taluni parametri, sicuramente più confacenti e adeguati per le condizioni di processo delle centrali GTE ed al quadro emissivo indagato;
 - di valorizzare il rilevamento di alcuni parametri anche sul fluido geotermico che alimenta le centrali GTE, in modo da consentire specifiche elaborazioni finalizzate alla verifica del loro bilancio di massa che, a sua volta, può costituire un utile indicatore per valutare l'accuratezza del controllo,

L'Amministrazione Regionale con Deliberazione 904 del 04.11.2013 ha ritenuto opportuna una revisione della procedura per il dovuto aggiornamento, al fine di adeguarne i contenuti alle recenti novità normative e tecniche intervenute in questi anni, nonché alle migliorie operative scaturite dall'esperienza maturata abrogando l'Appendice II della DGR 344/2010.

3. TIPOLOGIA E FREQUENZA DEI CONTROLLI

I controlli dell'Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale del Toscana (ARPAT) saranno svolti secondo il programma operativo del Settore Geotermia definito di norma nel mese di Gennaio di ciascun anno, seguendo la presente procedura di riferimento. Gli autocontrolli del gestore avranno luogo secondo lo scadenziario stabilito alle autorizzazioni vigenti, seguendo la presente procedura di riferimento.

4. METODOLOGIA DI CONTROLLO DELLE EMISSIONI

Le emissioni in atmosfera delle centrali GTE dipendono dalla portata e dalle caratteristiche del fluido in ingresso e, nel caso delle centrali equipaggiate con impianti di abbattimento, anche dell'efficienza di rimozione dei vari inquinanti da parte dell'impianto.

Nella maggior parte delle situazioni le centrali GTE sono alimentate da una rete interconnessa alla quale sono allacciati i pozzi di produzione del fluido geotermico. In questi casi è ragionevole ritenere che la variazione delle caratteristiche chimico-fisiche del fluido in ingresso alle singole centrali GTE sia contenuta, pertanto, che le emissioni dipendano prevalentemente dalla portata del fluido che entra in centrale, ossia in ultima analisi, dalla potenza elettrica generata dalla centrale GTE stessa. Tale assunzione dovrà comunque essere verificata da parte di ARPAT attraverso la verifica dei dati storici del proprio archivio e di quello del gestore riguardanti le caratteristiche del fluido in ingresso alla centrale GTE oggetto del controllo, oltre alle variazioni conseguenti a modifiche, quali, ad esempio, sostituzione del macchinario.

Nei casi in cui la centrale GTE non sia servita da una rete interconnessa, ma alimentata da fluido geotermico reperito dai singoli o da pochi pozzi, il gestore dovrà tempestivamente comunicare qualsiasi variazione riguardante le modifiche al sistema di alimentazione del fluido geotermico. In tali casi, il gestore dovrà eseguire, prima del successivo controllo o autocontrollo, le misure sul fluido in ingresso per verificarne le caratteristiche e comunicarle ad ARPAT. Nel caso di variazioni significative rispetto alla condizione preesistente, si dovrà procedere nuovamente al controllo delle emissioni, sia da parte di ARPAT sia da parte di ENEL. Senza alcun cambiamento dell'assetto dei pozzi, anche per le centrali GTE non servite da rete interconnessa, e in assenza di modifiche al macchinario è ragionevole ritenere che le caratteristiche chimico-fisiche del fluido in ingresso non si modifichino in maniera significativa nel tempo e, quindi, che le emissioni stesse dipendano prevalentemente dalla portata del fluido in ingresso alla centrale, ossia in ultima analisi, dalla

potenza elettrica generata dalla centrale GTE stessa.

Nella previsione che le emissioni dipendano essenzialmente dalla portata del fluido di alimentazione, il riferimento normativo di cui al Dlgs 152:2006, ovvero all'emissione media oraria su base mensile, risulta soddisfatto qualora le misure di emissione siano effettuate con la centrale funzionante a una potenza, nel seguito riferita come "potenza mensile massima", uguale al più grande dei valori assunti dalla potenza media mensile nel periodo di 2 anni precedente il controllo; a discrezione di ARPAT, saranno eventualmente scartati dati anomali e isolati e quindi non rappresentativi del periodo.

La potenza media mensile è definita come il rapporto tra l'energia elettrica generata nel mese e le ore di funzionamento della centrale nello stesso periodo. Il controllo alle emissioni deve essere effettuato con la centrale che produce un numero di MWe nell'intervallo compreso tra $\pm 10\%$ della potenza media mensile massima registrata negli ultimi due anni.

Qualora la potenza della centrale presentasse uno scarto maggiore del $\pm 10\%$ di cui sopra, le misure saranno effettuate alla massima potenza tecnicamente disponibile al momento del controllo e i risultati successivamente normalizzati tenendo conto del valore dello scostamento percentuale. Di seguito è riportato l'algoritmo di normalizzazione:

Valore Emissivo Normalizzato = Valore Emissivo Medio misurato x E/F

E = "potenza mensile massima" della centrale (MW) registrata nei ultimi 2 anni precedenti il controllo;

F = potenza generata dalla centrale nel periodo di misura (MW).

Le misure di emissione sono integrate da rilievi della composizione e della concentrazione di alcune sostanze nel fluido di alimentazione in ingresso alla centrale in modo da consentire:

- la verifica delle caratteristiche del fluido di alimentazione. Qualora sia accertato che la composizione presenta variazioni significative rispetto a quella rilevata in occasione dei precedenti controlli, il controllo dovrà riguardare l'intero elenco dei parametri, con la sola esclusione del drift nel caso che le centrali siano dotate di separatori di gocce ("drift eliminators") ad alta efficienza ed in situazioni al di fuori di quelle stabilite per la sua verifica;
- specifiche elaborazioni finalizzate alla verifica del bilancio di massa, quale indice dell'accuratezza del controllo;
- di valutare l'efficacia/efficienza dei dispositivi di abbattimento delle emissioni, allo scopo, anche, di verificare il rispetto delle eventuali prescrizioni e/o dei valori limite di emissione che tengono conto di questo indicatore di prestazione.

Le prove di cui sopra, sono svolte dal gestore previa comunicazione ad ARPAT che effettuerà attività di verifica in contraddittorio con ENEL e/o supervisione tecnica.

Il gestore deve consentire ad ARPAT di accedere al Posto di Teleconduzione per acquisire i dati di assetto della centrale e fornirà i dati storici ed i risultati degli autocontrolli.

ARPAT, secondo la procedura interna, redige apposito verbale di campionamento e consegna copia al personale della Società presente al controllo sull'impianto.

Modalità di comunicazione del controllo.

Tenuto presente che le CGTE normalmente non sono presidiate dal personale ENEL, data, centrale oggetto del controllo e durata delle operazioni, saranno comunicate da ARPAT al gestore 24 h prima del controllo stesso, ciò al fine di facilitare l'attuazione, da parte del gestore, delle condizioni di misura e sicurezza necessarie e di disporre, per tempo, della collaborazione di personale del gestore per le operazioni sugli impianti (è fatta salva la possibilità, da parte di ARPAT, di effettuare controlli senza alcun preavviso). Nel caso di preavviso di 24h, il gestore deve fornire ad ARPAT i parametri di processo registrati nel periodo successivo al preavviso, che siano rappresentativi del reale funzionamento della centrale. I parametri di processo dovranno essere, quanto meno, i seguenti:

- Andamento della Potenza lorda prodotta;
- Stato delle valvole MOV01 (qualora esistenti);
- Andamento della temperatura del ramo di by-pass dell'AMIS (qualora sia installata una sonda termometrica);
- I caso di torre a tiraggio indotto, andamento degli assorbimenti dei ventilatori (qualora possibile);
- Andamenti delle temperature del reattore di ossidazione catalitica.

4.1 ASSETTO DELLE CENTRALI

Le misure saranno effettuate, come stabilito, con la centrale funzionante a una potenza compresa nel campo del $\pm 10\%$ rispetto alla "potenza mensile massima".

Ai fini del rispetto delle condizioni individuate per l'osservanza del dettato normativo e di una corretta elaborazione dei risultati delle misure, ARPAT e il gestore verificheranno e rileveranno i valori dei parametri più significativi, atti a caratterizzare l'assetto di funzionamento della centrale GTE al momento del controllo e nel periodo di riferimento:

- a) prima dei controlli, valore della potenza mensile massima della centrale nei due anni antecedenti il controllo, ovvero nel periodo intercorso dall'ultimo controllo;
- b) valore medio della potenza generata dalla centrale durante i controlli;
- c) pozzi produttivi in servizio;
- d) portata, pressione, temperatura, rapporto gas/vapore, composizione del fluido geotermico in ingresso alla centrale durante i controlli (ARPAT effettua, a discrezione, verifiche in contraddittorio con ENEL e/o supervisione tecnica).
- e) portata ponderale (t/h) e volumetrica (Nm^3/h), temperatura e pressione dei gas scaricati dal compressore ovvero dall'impianto di abbattimento AMIS qualora installato, durante i controlli;
- f) portata ponderale (t/h) e volumetrica (Nm^3/h), temperatura e pressione dell'aeriforme della torre, ovvero di quello circolante nella cella di misura per le torri a tiraggio forzato, durante i controlli;
- g) prima dei controlli, per le centrali con torre a tiraggio indotto, potenza assorbita dai motori dei ventilatori. Il motore della ventola della cella di misura, deve avere un assorbimento compreso entro $\pm 10\%$ del valore di assorbimento massimo dei motori delle ventole delle celle di emissione. Nel caso non siano rispettati questi limiti, ARPAT svolge lo stesso il controllo e i risultati saranno successivamente normalizzati per un fattore di correzione.
- h) portata ponderale (t/h) e volumetrica (m^3/h) della condensa in ingresso alla torre, di quella

avviata alla reiniezione e qualora installato l'AMIS, della condensa in uscita dalla colonna (scrubber) di assorbimento ad umido della SO₂. (ARPAT effettua, a discrezione, verifiche in contraddittorio con ENEL e/o supervisione tecnica).

I dati ENEL di cui ai punti d), f) e h), possono essere trasmessi ad ARPAT in un tempo successivo ai controlli.

4.2 CORRENTI DI PROCESSO CHE CONCORRONO ALLE EMISSIONI

Le sorgenti di emissione che concorrono all'emissione complessiva sono rappresentate:

1. dall'aeriforme emesso della torre di raffreddamento;
2. dalla fase gassosa scaricata dal compressore (detto anche estrattore gas incondensabili) ovvero, quando installato l'impianto di abbattimento, dalla fase gassosa uscente dall'AMIS.

Infatti, nel caso sia installato l'AMIS, la fase gassosa (gas incondensabili) scaricata dal compressore è inviata all'impianto di abbattimento e da quest'ultimo alla torre di raffreddamento. Pertanto, non si hanno modifiche in termini di circolazione dei fluidi e nel processo continueranno ad esserci due correnti di fluido che confluiscono ad un unico punto di emissione, costituito dalla torre.

Le due correnti di processo sono misurate separatamente.

L'emissione totale della centrale, sarà data, pertanto, dai due contributi associati alle correnti di cui sopra.

Nel caso in cui sia accertato, prima dell'inizio delle attività di controllo, per le centrali dotate di AMIS, che non tutti gli incondensabili sono inviati al trattamento, ARPAT di norma non effettua il controllo rimandandolo a una data successiva alla risoluzione del guasto.

Poiché la torre di raffreddamento, quando è del tipo a tiraggio forzato (ossia con presenza dei ventilatori), è composta da più celle con le stesse caratteristiche costruttive, in questa tipologia di torre le misure sono effettuate su una cella di riferimento e considerate applicabili anche alle altre celle.

La cella di misura, salvo impedimenti di tipo impiantistico, è quella caratterizzata dalla maggior portata d'aria di raffreddamento e, quindi, dal maggior assorbimento di energia elettrica da parte del motore del ventilatore di tiraggio indotto (la maggior portata d'aria favorisce il desorbimento degli inquinanti presenti nella condensa ed aumenta il "drift"). Il controllo è comunque valido nel caso in cui la cella di misura registri un assorbimento del motore inferiore al valore massimo, ma superiore a -10% del medesimo; nel caso in cui anche questo criterio non sia rispettato, i risultati finali saranno normalizzati con un fattore di correzione (= limite inferiore dell'assorbimento massimo / assorbimento cella di misura)

4.3 CAMPIONAMENTO E ANALISI

Le misure, i campionamenti e le analisi sono effettuati utilizzando, di preferenza, i metodi normati o, in mancanza, metodi interni, come riportato per ciascuna delle correnti di processo considerate negli allegati che seguono.

In particolare, i campionamenti saranno eseguiti nei punti riportati in Allegato 2, mentre le misure fisiche e le prove di laboratorio saranno eseguite con la strumentazione e le metodiche di cui agli Allegati 2 e 3, rispettivamente.

Per alcuni inquinanti (mercurio e arsenico) i valori limite fissati dal D. Lgs. n° 152 del 4 Aprile

2006 smi, si riferiscono al trascinato liquido (“drift”) della torre di raffreddamento, che rappresenta solo una frazione dell’emissione della torre. I controlli riguarderanno, in quanto maggiormente rappresentativi, la determinazione delle emissioni degli inquinanti totali (gassosi + disciolti) emessi con l’aeriforme in torre. La determinazione degli inquinanti come sali disciolti (drift¹), sarà svolta con la frequenza di cui alla nota 1 a piè di pagina. Il gestore dovrà tempestivamente comunicare qualsiasi intervento eseguito sui separatori di gocce (in termine tecnico detti anche “drift eliminators”). In tali casi, il gestore dovrà eseguire, nel minor tempo possibile, previa comunicazione ad ARPAT, la misura del drift e dei sali trascinati nell’aeriforme della torre (ARPAT effettua, a discrezione, verifiche in contraddittorio con ENEL e/o supervisione tecnica).

E’ opportuno, inoltre, effettuare misure di emissione di tipo straordinario per gli elementi e i composti indicati nell’Allegato 4, allo scopo di verificare l’eventuale opportunità di estendere le specie chimiche da sottoporre a controllo.

4.4 VALUTAZIONE DELLE EMISSIONI

Tenuto presente che dispositivi di campionamento sono sistemi discontinui, il valore finale che sarà confrontato con il valore limite di emissione, corrisponde al valore medio di emissione determinato calcolando la media dei valori di emissione ottenuti su almeno 3 campionamenti eseguiti in un arco di tempo non superiore a una settimana.

I valori ottenuti sono confrontati:

- per gli impianti esistenti, ai sensi del D. Lgs. n° 152 del 4 Aprile 2006 smi,
 - con i valori limite riportati nell’Allegato I, Parte I e Parte IV, Sezione 2, punto 3, dello decreto stesso;
 - con i valori limite contenuti nell’autorizzazione alla costruzione ed all’esercizio rilasciata per la centrale GTE in esame;
- per i nuovi impianti, ai sensi del D. Lgs. n° 152 del 4 Aprile 2006, smi, con quelli fissati nel decreto di autorizzazione alla costruzione ed all’esercizio della centrale GTE.
- Per i nuovi impianti e i rinnovi delle autorizzazioni alle emissioni in atmosfera, oltre ai valori limite stabiliti dal dlgs 152/2006, devono essere rispettati anche i limiti di cui al DGRT 344/2010, allegato A, tab 4.1 per le emissioni e tab. 4.2 per i requisiti minimi di esercizio.

Nel caso in cui la concentrazione di un inquinante in una corrente di processo risultasse inferiore al limite di quantificazione del metodo di campionamento ed analisi impiegato, il flusso di massa dell’inquinante ad esso associato non sarà calcolato.

ARPAT comunica gli esiti dei controlli all’autorità competente (Provincia) e relaziona annualmente alla Regione Toscana circa l’andamento dei controlli nell’anno di riferimento.

PUNTI DI CAMPIONAMENTO E MISURA

Collettore, Uscita estrattore gas, Uscita AMIS

¹ L’esperienza ha dimostrato che in una centrale GTE l’emissione degli inquinanti avviene prevalentemente in forma gassosa, mentre quella associata al trascinato liquido (drift) costituisce solo una quota marginale e poco rilevante che si è andata ulteriormente riducendo con l’installazione di separatori di gocce (in termine tecnico detti anche “drift eliminators”) ad alta efficienza. Pertanto, nelle centrali GTE dotate di separatori ad alta efficienza, che rappresentano la MTD nell’ambito dei dispositivi di abbattimento del particolato liquido, la misura del “drift” sarà eseguita nelle seguenti situazioni:

- in occasione della fase di messa a regime della centrale;
- dopo ogni intervento che abbia comportato operazioni di riparazione/manutenzione sui separatori di gocce;
- ogni cinque anni dalla precedente verifica.

I punti di misura devono essere collocati in tratti rettilinei, preferibilmente verticali, lontani da ostacoli, curve o qualsiasi altra discontinuità che possa influenzare il moto del fluido. Per questo, devono essere rispettate le condizioni imposte dalle norme di riferimento (UNI 16911-1; UNI 12384-1; UNI 15259) ovvero almeno 5 diametri idraulici a valle e almeno 2 diametri a monte di qualsiasi discontinuità (per i condotti circolari il diametro idraulico corrisponde al diametro interno della sezione).

Per l'uscita estrattore gas e uscita AMIS, i punti di prelievo devono avere un bocchello per raccordo da due pollici.

Ogni punto di misura e prelievo deve essere numerato e identificato univocamente.

Torre di raffreddamento

Torri a tiraggio indotto. La cella di misura deve avere 4 bocchelli individuati su due assi ortogonali. La distanza tra i bocchelli e la parte terminale superiore del camino di uscita dell'aeriforme, deve essere non inferiore, salvo impossibilità tecnica, a due metri.

Acque di condensa

Deve essere previsto un adeguato pozzetto di ispezione e una presa per il prelievo delle acque di condensa nei seguenti punti:

- Condensa calda in ingresso alla torre di raffreddamento;
- Condensa raffreddata alla vasca della torre;
- Condensa in uscita dalla colonna C2 dell'impianto AMIS;

Per la condensa e tutte le altre acque che sono destinate alla reiniezione, deve essere predisposto un sistema di **controllo della qualità e della portata delle acque reiniettate, che comprenda idonei punti di prelievo.**

5 CONDIZIONI DI MISURA E SICUREZZA

I campionamenti e le misure presso le torri a tiraggio forzato, sono effettuati operando dall'esterno mediante appositi bocchelli di prelievo predisposti nella cella² di riferimento (che è di norma quella con la maggior portata) attraverso i quali è introdotta la strumentazione di misura e di prelievo, all'interno del condotto dove circola l'aeriforme.

Sulle torri a tiraggio naturale l'applicazione di questa soluzione per effettuare il campionamento in esterno rispetto alla torre, è impedita dalle grandi dimensioni della torre stessa, pertanto i rilievi sono effettuati collocando la strumentazione di misura e di campionamento all'interno della torre medesima. L'ambiente interno della torre naturale è, comunque, meno disagiato rispetto alla torre a tiraggio forzato, perché la ventilazione naturale riduce il tasso di umidità relativa e il tenore dei gas.

Le caratteristiche delle piattaforme di lavoro realizzate in corrispondenza delle postazioni di misura dovranno rispettare, per quanto possibile, quanto previsto dalla DGRT n. 528 del 01/07/2013.

In particolare, per le seguenti sezioni di impianto, devono essere soddisfatte le seguenti condizioni:

- **Collettore di centrale, scarico estrattore gas e uscita colonna C2 (AMIS). Prese per il campionamento del gas e per le misure di portata**

Le prese di campionamento del fluido geotermico nelle presenti sezioni d'impianto, devono essere realizzate in tratti facilmente raggiungibili e ispezionabili da terra. Qualora ciò non fosse possibile, dovranno essere installate pedane fisse realizzate secondo le norme vigenti di sicurezza, per l'accesso e lo stazionamento di un minimo di due operatori; è possibile utilizzare trabattelli purché conformi all'allegato XXIII del Dlgs 81/08 e ancorati a una struttura fissa. I punti di prelievo devono essere collocati a circa 1-1,5 m di altezza rispetto al piano di calpestio della postazione di lavoro.

In prossimità dei punti di prelievo e misura, deve esser presente una presa di corrente elettrica a 220V; per il solo punto di prelievo al collettore, deve essere garantita la fornitura dell'acqua di raffreddamento.

- **Torre di raffreddamento**

Sia per le torri a tiraggio naturale sia per quelle a tiraggio indotto deve essere installato un idoneo sistema di sollevamento delle attrezzature (es. paranchi a mano o carrucole, paranco o argano meccanico, piattaforme mobili, montacarichi). Con riferimento all'Istruzione Operativa ARPAT, IO.SGS.99.003, tali sistemi devono essere installati e resi disponibili dal Gestore.

I bocchelli devono essere collocati a circa 1-1,5 m di altezza rispetto al piano di calpestio della postazione di lavoro. Nel caso di utilizzo di trabattelli, essi devono essere conformi all'allegato XXIII del Dlgs 81/08 e devono essere ancorati alla struttura.

Il Gestore, durante il periodo necessario a svolgere i controlli (indicativamente 2 giorni), deve garantire la presenza di personale qualificato affinché collabori all'esecuzione delle manovre e degli interventi sugli impianti necessari alle attività di prelievo e misura. Nel caso in cui ARPAT effettui un controllo a sorpresa, dovrà essere comunque garantito al personale ARPAT, nei tempi più ristretti possibili, l'accesso in sicurezza alla centrale e la presenza di personale qualificato di cui sopra.

Inoltre, il gestore deve inviare preventivamente ad ARPAT, l'estratto del Documento di valutazione dei rischi relativo alle aree degli impianti presso le quali dovrà accedere il personale ARPAT per lo svolgimento dei controlli.

ARPAT provvederà a garantire la riservatezza di ogni informazione sensibile riguardante il processo produttivo, acquisita nel corso dei controlli e a non divulgare le metodiche sviluppate dal gestore se non previa autorizzazione scritta.

ARPAT inoltre:

- effettua le operazioni di controllo secondo le condizioni di sicurezza specificate da apposita istruzione operativa ARPAT (IO.SGS.99.002);
- trasmette al gestore il documento di valutazione dei rischi per i controlli delle emissioni delle centrali GTE e la IO.SGS.99.002;
- sottoscrive, prima dell'inizio delle operazioni, il documento di valutazione dei rischi del gestore e firma giornalmente il registro di "presenza di terzi" ;
- si impegna a non arrecare danno alle infrastrutture degli impianti; ARPAT rimarrà, comunque, responsabile di eventuali danni provocati, anche accidentalmente, dal proprio personale ad opere, macchinari, infrastrutture, strumentazione, etc., di proprietà del gestore.

ALLEGATO N° 1: ELENCO PARAMETRI

Il controllo prevede la determinazione dei parametri di seguito specificati, a livello delle componenti impiantistiche sotto indicate:

Fluido geotermico di alimentazione della centrale (collettore)

Il fluido geotermico di alimentazione della centrale è prelevato al collettore mediante l'impiego di un sistema refrigerante, con il quale il fluido geotermico è separato in 2 frazioni: una frazione gassosa (cioè la frazione che alle condizioni del prelievo resta allo stato gassoso, originariamente costituita dai gas incondensabili) e la condensa (ossia la frazione che subisce il passaggio di stato a liquido, originariamente costituita dal vapore).

Sulle due frazioni si eseguono le determinazioni di seguito riportate:

Frazione gassosa (incondensabili)

- Composizione del gas, sia in termini di macrocostituenti (biossido di carbonio, ossigeno-argon, azoto, metano, idrogeno, elio) che di inquinanti (acido solfidrico, monossido di carbonio ed ammoniaca).
- ammoniaca, mercurio, arsenico, selenio e antimonio sia in concentrazione sia in flusso di massa.

Condensa

- ammoniaca e suoi sali, solfuri

I risultati di ciascuna determinazione sono espressi sia in concentrazione sia in flusso di massa.

Sul fluido geotermico indisturbato, al collettore, sono determinati:

- la portata, sia volumetrica sia di massa, temperatura e pressione
- il rapporto gas/vapore (% p/p). Questo parametro descrive la composizione macroscopica del fluido geotermico impiegato dando evidenza della quantità di gas e di vapore che lo costituiscono. In definitiva, è un indice che fornisce un'informazione generale, ma immediata, circa il contenuto di gas nel fluido di lavoro. Una volta conosciuta la portata del fluido geotermico, le portate del gas e del vapore sono ricavate per calcolo attraverso il rapporto gas/vapore

ARPAT effettua, a discrezione, verifiche in contraddittorio con ENEL e/o supervisione tecnica.

Gas scaricato dal compressore o in uscita dall'impianto di abbattimento AMIS, qualora presente-Parametri determinati

- composizione del gas incondensabile, sia in termini di macrocostituenti (biossido di carbonio, ossigeno-argon, azoto, metano, idrogeno, elio) sia in termini di inquinanti (acido solfidrico, mercurio, arsenico, antimonio, selenio, monossido di carbonio ed ammoniaca). Per ciascuno di questi parametri si determinano sia la concentrazione sia il flusso di massa;
- portata sia volumetrica sia di massa, la temperatura e la pressione del gas;
- misura della concentrazione di biossido di zolfo (SO₂) a valle dello scarico dell'AMIS.

In caso di presenza dell'impianto di abbattimento AMIS tali misure sono eseguite sia sul gas scaricato dal compressore (ossia all'ingresso dell'AMIS) sia in uscita dall'AMIS.

I risultati di ciascuna determinazione sono espressi sia in concentrazione sia in flusso di massa.

Torre di raffreddamento -Parametri determinati

- portata, la temperatura e la pressione dell'aeriforme circolante in torre;
- portata del trascinato liquido (drift) in uscita dalla torre (quando prevista). Nel caso in cui il dato non sia direttamente disponibile, si assume corrispondere, in modo indiretto, allo 0,002% della portata della condensa calda in ingresso alla torre refrigerante;

- Nel trascinato liquido, mercurio e arsenico come sali disciolti (drift) e i relativi flussi di massa². Qualora le concentrazioni dei due parametri nel liquido prelevato risultino inferiori al limite di quantificazione, per la misura del loro contenuto nel drift si ricorrerà al metodo indiretto, ovvero le concentrazioni, di arsenico e mercurio, come sali disciolti nel trascinato liquido, sono ricavate moltiplicando i rispettivi valori di concentrazione rilevati sulla condensa in ingresso alla torre, per la portata del drift stimata indirettamente come 0,002% della portata della condensa calda in ingresso alla torre refrigerante;

- nella fase gassosa, acido solfidrico, mercurio, arsenico e ammoniaca.

I risultati di ciascuna determinazione sono espressi sia in concentrazione sia in flusso di massa.

Condense in circolazione nella centrale

Le condense in circolazione nella centrale sono rappresentate: dalla *condensa in ingresso alla torre* (detta anche calda in quanto proviene dal condensatore barometrico, dalla *condensa contenuta nella vasca di raccolta della torre* (detta fredda perché è quella che cade a pioggia dalla cima della torre raffreddandosi e successivamente inviata, come liquido di raffreddamento, nel condensatore barometrico come acqua di raffreddamento), dalla *condensa avviata alla reiniezione* (è la quota di esubero della condensa della vasca di raccolta) e, quando presente l'impianto di abbattimento AMIS, dalla *condensa in uscita dalla colonna (scrubber) di assorbimento ad umido della SO₂* (ha, generalmente, un pH leggermente acido per la presenza dei composti acidi formati dalla SO₂ in soluzione e viene immessa nel condensatore barometrico).

Sulle condense sono effettuate le seguenti determinazioni: della portata, mercurio, arsenico, boro, antimonio e selenio

Sulla condensa contenuta nella vasca e sulla condensa in uscita dallo scrubber di assorbimento della SO₂ (colonna C2 AMIS), a discrezione, potranno essere effettuate apposite campagne finalizzate alla determinazione di specifici parametri per lo studio e la verifica del processo.

² Quando è prevista la misura del drift, ARPAT stabilisce di misurare ogni volta i parametri indicati nell'Allegato 4 "Elenco parametri aggiuntivi da misurare con campagne straordinarie". ARPAT, a discrezione, effettua prove in contraddittorio con ENEL e/o supervisione tecnica.

ALLEGATO N° 2: ELENCO DEI METODI DI CAMPIONAMENTO ED ANALISI

Per la misura dei parametri fisici e per l'esecuzione dei campionamenti sono utilizzati i metodi di seguito indicati.

Fluido geotermico di alimentazione della centrale (collettore)

Prima del suo ingresso in turbina, un'aliquota indisturbata del fluido geotermico di alimentazione è deviata dal collettore su di un dispositivo che consente di conservarne le caratteristiche chimico-fisiche. Una parte di quest'aliquota è fatta fluire in un refrigerante, la cui uscita è collegata con un dispositivo di separazione gas/liquido, ottenendo così la separazione nelle due fasi: quella gassosa, costituita dagli incondensabili e quella liquida dovuta al vapore condensato (condensa). Il gas fuoriesce in modo continuo dal dispositivo di separazione, attraverso un orifizio collocato nella parte superiore del recipiente, mentre la condensa si raccoglie nella parte inferiore del recipiente stesso ed è fatta uscire aprendo periodicamente il rubinetto.

Sul fluido geotermico di alimentazione indisturbato sono rilevati i parametri fisici di cui all'Allegato 1, punto a) con i seguenti metodi:

- la misura della portata, sia volumetrica che di massa, è fatta direttamente sul collettore, utilizzando il metodo UNI-EN ISO 5167-1, basato sulla misura differenziale mediante diaframmi tarati inseriti nella tubazione, o con strumentazione portatile. Trattandosi di strumentazione di centrale, il gestore dovrà assicurarne il buon funzionamento mediante verifiche periodiche a cui presiederà ARPAT;
- per la misura della temperatura e della pressione assoluta del fluido sono impiegate una termocoppia Pt 100 classe A, secondo quanto previsto dalla norma CEI 60751, aggiornata con la successiva norma d'integrazione CEI 60751/A2, ed un trasduttore "strain gauge". Anche queste misure sono fatte direttamente sul collettore, utilizzando strumentazione di centrale o strumentazione portatile, pertanto il gestore dovrà assicurarne il buon funzionamento mediante verifiche periodiche a cui presiederà ARPAT;
- la determinazione del rapporto gas/vapore (% p/p) è fatta raccogliendo per intero i volumi di gas e di condensa che si ottengono dalla refrigerazione del fluido geotermico di alimentazione durante un determinato periodo. Il rapporto fra i rispettivi pesi³, riferito a cento, fornisce il valore del rapporto gas/vapore.

Sulle due fasi formatesi per raffreddamento del fluido geotermico di alimentazione sono determinate le sostanze di cui all'Allegato 1, punto d) con i seguenti metodi:

- sugli incondensabili, che si prelevano dall'orifizio di uscita del gas del dispositivo di separazione gas/liquido,
 - per la composizione del gas, inclusa la concentrazione di acido solfidrico, i campioni, previa disidratazione mediante trappole contenenti assorbitori per l'umidità, sono raccolti in apposite fiale e successivamente sottoposti ad analisi gascromatografica mediante l'applicazione dei metodi EPA 3C e, per il Monossido di Carbonio, EPA 10 B;
 - per la determinazione del contenuto di ammoniaca è allestita una linea di campionamento come prevista dal metodo UNICHIM 632.
- sulla condensa, che si preleva aprendo il rubinetto posto sulla parte inferiore del dispositivo di separazione gas/liquido,
 - per la misura della concentrazione di ammoniaca un'aliquota della condensa è stabilizzata con soluzione acida e successivamente sottoposta a prova di laboratorio con la cromatografia a scambio ionico;

³ Il peso della condensa è misurato direttamente per via gravimetrica, mentre il peso del gas è calcolato moltiplicando il volume raccolto per la propria densità, determinata a sua volta dalla composizione.

- per la misura della concentrazione dei solfuri un'aliquota della condensa è stabilizzata con soluzione di acetato di zinco e successivamente sottoposta alla prova di laboratorio prevista dal metodo UNICHIM 634 o, in alternativa, dal metodo EPA 4500-S2-.

Gas scaricato dal compressore e in uscita dall'impianto di abbattimento AMIS qualora presente

In caso di presenza dell'impianto di abbattimento AMIS tali misure sono eseguite sia sul gas scaricato dal compressore (ossia all'ingresso dell'AMIS), sia in uscita dall'AMIS stesso, a valle dello scarico della colonna C2.

Sul gas scaricato dal compressore ed in uscita dall'AMIS sono rilevati i parametri fisici e determinate le sostanze di cui all'Allegato 1, punto b) con i seguenti metodi:

- per la misura della portata volumetrica del gas è utilizzato il metodo UNI EN ISO 16911-1 tenendo presente, ove applicabili, i requisiti delle sezioni e dei siti di misurazione di cui alla norma UNI EN 15259. La portata volumetrica è determinata mediante la misura della pressione differenziale con il tubo di Pitot, in alternativa, è utilizzato un trasduttore a turbina, secondo la norma UNI 10727. La portata volumetrica del fluido può essere determinata anche utilizzando il metodo UNI-EN ISO 5167-1 basato sulla misura differenziale mediante diaframmi tarati inseriti nella tubazione;
- per la misura della temperatura del gas sono impiegate una termocoppia Pt 100 classe A, secondo quanto previsto dalla norma CEI 60751, aggiornata con la successiva norma d'integrazione CEI 60751/A2, ed un trasduttore "strain gauge";
- la portata massica del gas è ricavata moltiplicando la portata volumetrica per la densità del gas medesimo;
- la densità del gas è determinata dalla sua composizione, corretta in funzione della temperatura e della pressione misurate nel punto di campionamento;
- per la determinazione della composizione del gas, inclusa la concentrazione di acido solfidrico e il contenuto di umidità, si prelevano campioni indisturbati di gas che, previa disidratazione mediante trappole contenenti assorbitori di umidità, sono raccolti in apposite fiale; i metodi analitici applicati, sono, il metodo EPA 3C e, per il Monossido di Carbonio, il metodo EPA 10 B. I campioni sono sottoposti ad analisi gascromatografica, possibilmente entro le 24 ore successive. L'umidità trattenuta dalle trappole è misurata per via gravimetrica, secondo le due opzioni, norma tecnica UNI EN 14790 o Metodo Unichim 467;
- per la determinazione dei metalli presenti in forma gassosa, si eseguono due serie di campionamenti rispettivamente destinate alla misura del mercurio e alla misura degli altri metalli (arsenico, antimonio, selenio). Ciascuna serie consiste di n° 3 prelievi di volumi noti di gas umido, eseguiti impiegando apposite fiale di campionamento. Il contenuto delle fiale è stabilizzato con specifiche soluzioni di fissaggio che hanno le stesse caratteristiche di quelle riportate nel metodo EPA 29⁴. Le soluzioni stabilizzate sono analizzate con le prove analitiche di cui all'Allegato 3;
- per il campionamento e la determinazione dell'ammoniaca nel gas è adottato il metodo UNICHIM 632 modificato⁵;
- la determinazione del biossido di zolfo nel gas in uscita dallo scarico dell'AMIS è fatta tramite

⁴ si applica una modifica del metodo EPA 29 in quanto non si procede al gorgogliamento, come previsto dal metodo originale, perché l'acido solfidrico presente in elevate concentrazioni, determinerebbe interferenze negative con sottostima dei valori. Invece, sono impiegate le soluzioni di assorbimento previste dal metodo.

⁵ Il metodo UNICHIM 632 è modificato esclusivamente nella parte che riguarda la prova di laboratorio finalizzata a determinare la quantità di ammoniaca contenuta nel campione prelevato. Infatti, all'originale prova basata sulla determinazione spettrofotometrica nel visibile successiva alla reazione colorimetrica mediante il reattivo di Nessler, è sostituita la tecnica della cromatografia in fase liquida (cromatografia a scambio ionico) mediante Metodo APAT IRSA 3030 2003.

raccolta di campioni indisturbati di gas anidro in apposite fiale e successiva prova di laboratorio in gascromatografia, ovvero tramite serie di letture dirette sul punto di prelievo mediante analizzatori selettivi preventivamente sottoposti a prova di buon funzionamento con gas campione a titolo noto della sostanza.

Torre di raffreddamento

Le misure di emissione alle torri a tiraggio forzato sono condotte a livello della cella di riferimento che, di norma, è quella caratterizzata dalla maggior portata di aria, ossia dal maggior assorbimento di potenza da parte dei ventilatori aspiranti (la maggiore portata di aria favorisce il desorbimento degli inquinanti presenti nella condensa circolante ed aumenta il drift). In questo tipo di torri, durante le misure deve essere intercettato il convogliamento dello scarico compressore o dello scarico AMIS per evitare possibili interferenze positive⁶. I rilievi sull'aeriforme della torre a tiraggio forzato sono effettuati operando dall'esterno, mediante le apposite prese di prelievo predisposte nella cella di riferimento dalle quali è introdotta la strumentazione di misura e di campionamento all'interno del condotto dove circola l'aeriforme. L'eccezione è costituita dal campionamento del drift che, con l'attuale metodo impiegato da ENEL, necessita di operare all'interno della torre.

Sulle torri a tiraggio naturale i rilievi continuano ad essere effettuati collocando la strumentazione di misura e di campionamento all'interno della torre medesima. In questo tipo di torri non è necessario intercettare il convogliamento dello scarico compressore o dello scarico AMIS dato che confluiscono più in alto rispetto alla zona dove avviene il campionamento.

Sulla torre di refrigerazione sono rilevati i parametri fisici e determinate le concentrazioni delle sostanze di cui all'Allegato 1, punto b) con i seguenti metodi:

- per la misura della portata volumetrica dell'aeriforme si utilizza un trasduttore a turbina (norma UNI 10727), che fornisce direttamente la velocità del fluido nella cella, eseguendo i rilevamenti nei punti di un reticolo strutturato sulla base dei criteri indicati nella norma UNI EN ISO 16911-1 tenendo presente, ove applicabili, i requisiti delle sezioni e dei siti di misurazione di cui alla norma UNI EN 15259. La portata volumetrica è ricavata per calcolo dal prodotto fra la velocità media e la sezione della cella;
- per la misura della temperatura e della pressione assoluta dell'aeriforme della torre sono impiegate una termocoppia Pt 100 classe A, secondo quanto previsto dalla norma CEI 60751, aggiornata con la successiva norma d'integrazione CEI 60751/A2, ed un trasduttore "strain gauge";
- per il campionamento e la misura dell'ammoniaca e dell'acido solfidrico si utilizzano rispettivamente il metodo UNICHIM 632 modificato (vedi nota 7) ed il metodo UNICHIM 634 modificato⁷. Il prelievo delle due sostanze è fatto contestualmente predisponendo un'unica linea in serie dove, a monte, si dispongono i dispositivi per l'assorbimento dell'ammoniaca, predisposti come da metodo UNICHIM 632, seguiti, sempre sulla stessa linea, dai dispositivi per l'assorbimento dell'acido solfidrico, predisposti come da metodo UNICHIM 634. Questo schema di campionamento consente di evitare le interferenze positive che i composti ammoniaci esercitano nella determinazione analitica dei solfuri per via iodometrica (metodo UNICHIM 634), perché vengono trattenuti dai dispositivi per l'assorbimento dell'ammoniaca senza che si

⁶ La misura del carico degli inquinanti veicolati dallo scarico del compressore o dell'AMIS è fatta direttamente sulle rispettive correnti di processo, pertanto l'ulteriore, eventuale, rilievo anche sull'aeriforme della torre comporterebbe una sovrastima dell'emissione della centrale.

⁷ Il metodo UNICHIM 634 è modificato in quanto nella prova di laboratorio per la determinazione della concentrazione del solfuro sono utilizzate soluzioni di iodio e di tiosolfato con titolo del 0,025 N, anziché del 0,1 N come previsto, allo scopo di aumentare la sensibilità del metodo stesso. In alternativa, la determinazione analitica della concentrazione di solfuro può essere fatta per via spettrofotometrica nel visibile come da metodo EPA 4500-S².

verifichino perdite di acido solfidrico;

- riguardo al campionamento del mercurio in fase gassosa nell'aeriforme della torre, non è disponibile uno specifico metodo normato. Tenuto presente che sia il gestore sia ARPAT possono adottare metodi interni che siano validati, il metodo di riferimento è il metodo UNI EN 13211; in caso di contraddittorio su un risultato analitico, le due parti effettueranno una prova in parallelo applicando il metodo di riferimento.

Per le prove analitiche, si applica il metodo EPA 29.

- Per la determinazione dei metalli, escluso il mercurio, è adottato il metodo EPA 29 sia per il campionamento sia per la prova analitica di laboratorio.
- per la determinazione del drift, nelle situazioni previste, si effettuano i campionamenti all'interno della torre, in posizioni poste sotto i ventilatori nelle torri a tiraggio forzato, mentre sulle torri a tiraggio naturale al di sotto dell'ingresso dello scarico compressore o dell'AMIS. Il drift viene prelevato isocineticamente e per durate temporali costanti in punti prestabiliti di un reticolo strutturato che tiene conto delle possibilità di accesso alla sezione di misura e degli eventuali ostacoli. La costruzione del reticolo è fatta ispirandosi ai criteri indicati dalla norma-UNI EN ISO 16911-1 tenendo presente, ove applicabili, i requisiti delle sezioni e dei siti di misurazione di cui alla norma UNI EN 15259. In base a tali criteri, l'intera superficie della proiezione della cella dentro la torre, che costituisce la sezione di misura, è suddivisa in sottosezioni di forma circolare, al centro delle quali sono individuati i punti di misura. Durante i campionamenti deve essere verificato in continuo l'isocinetismo del prelievo mediante misura sequenziale della velocità del fluido nei punti di prelievo. Sul liquido prelevato sono determinati l'arsenico ed il mercurio. In occasione del primo controllo sono determinati anche altri metalli quali: alluminio, cadmio, cromo totale, ferro, manganese, nichel, piombo, rame, vanadio e zinco. Per il campionamento del drift, non è disponibile uno specifico metodo normato, per cui è applicato un metodo interno. (ARPAT effettua, a discrezione, verifiche in contraddittorio con ENEL e/o supervisione tecnica).

Condense in circolazione nella centrale

La *condensa in ingresso alla torre* è campionata sul condotto di adduzione alla torre, la *condensa contenuta nella vasca di raccolta della torre* è campionata direttamente sulla vasca, la *condensa avviata alla reiniezione* è campionata sul condotto della reiniezione, ovvero, nel caso che quest'ultimo non sia dotato di presa di campionamento, direttamente sulla vasca (in questo caso la condensa avviata alla reiniezione e quella della vasca di raccolta della torre sono un unico stesso campione) e la *condensa in uscita dalla colonna (scrubber) di assorbimento ad umido della SO₂* è campionata sul condotto a valle dello scrubber di assorbimento (colonna C2). Come già indicato, di norma sono sottoposte a verifica la condensa in ingresso alla torre di refrigerazione e la condensa avviata alla reiniezione (che può coincidere con quella della vasca torre in mancanza della presa di prelievo).

Sulle condense vengono rilevati i parametri fisici e determinate le sostanze di cui all'Allegato 1, punto c) con i seguenti metodi:

- per la misura della portata è utilizzata la strumentazione di centrale o portatile, pertanto, il gestore dovrà assicurarne il buon funzionamento mediante verifiche periodiche a cui presiederà ARPAT;
- per la misura della concentrazione di mercurio, un'aliquota della condensa è stabilizzata con la soluzione prevista dal metodo EPA 29 per tale sostanza e successivamente sottoposta a prova di laboratorio con la tecnica dei vapori freddi (ICP-OES);
- per la misura della concentrazione di arsenico, di antimonio e di selenio, un'aliquota della

condensa è stabilizzata con la soluzione prevista dal metodo EPA 29 per tali sostanze e, successivamente, sottoposta a prova di laboratorio con la spettrometria al plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-MS);

- per la misura della concentrazione di boro, un'aliquota della condensa è stabilizzata con soluzione acida e, successivamente, sottoposta a prova di laboratorio con la spettrometria al plasma ad accoppiamento induttivo;
- per la misura della concentrazione di ammoniaca e dei suoi sali, un'aliquota della condensa è stabilizzata con soluzione acida e, successivamente, sottoposta a prova di laboratorio con la cromatografia a scambio ionico;
- per la misura della concentrazione dei solfori, un'aliquota della condensa è stabilizzata con soluzione di acetato di zinco (pH>9) e, successivamente, sottoposta alla prova di laboratorio prevista dal metodo UNICHIM 634 o, in alternativa, dal metodo EPA 4500-S²⁻.

Nota. Con riferimento ai metodi indicati nel presente allegato 2, qualora si presenti l'opportunità, ARPAT ed ENEL possono introdurre innovazioni e/o modifiche delle metodiche al fine di raggiungere una maggiore efficacia delle attività di controllo e autocontrollo dandone preventiva comunicazione all'Autorità competente.

ALLEGATO N° 3: ELENCO DELLE TECNICHE DI PROVA ANALITICA PER LE DETERMINAZIONI

Le prove di laboratorio sono eseguite con le tecniche indicate nella successive tabelle.

Fasi Gassose (Incondensabili dello scarico compressore, dell'uscita dell'AMIS, del fluido geotermico di alimentazione e aeriforme della torre)

Parametro Linea di processo	Hg	As	Sb	Se	NH ₃	H ₂ O (umidità)	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	N ₂	O ₂ +Ar	H ₂ e He	SO ₂ *
Gas scaricato dal compressore e dalla uscita dell'AMIS (gas incondensabili)	ICP-Idruri	ICP	ICP	ICP	IC	G	GC	GC	GC	GC	GC	GC	Lettura diretta analizzatori selettivi
Gas fluido geotermico di alimentazione (gas incondensabili)					IC		GC	GC	GC	GC	GC	GC	
Aeriforme in uscita dalla torre di raffreddamento	ICP-Idruri	ICP	ICP	ICP	IC			I/SV					

* Rilevata esclusivamente sull'uscita dell'AMIS

Fasi Liquide (Condense circolanti nella centrale e drift)

Parametro Linea di processo	Hg	As	Sb	Se	Al	Cd	Cr tot	Fe	Mn	Ni	Pb	Cu	V	Zn	NH ₄ ⁺	S ²⁻	H ₃ BO ₃
Ingresso torre	ICP-Idruri	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	IC	I/S	ICP
Vasca torre	ICP-Idruri	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	IC	I/S	ICP
Reiniezione	ICP-Idruri	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	IC	I/S	ICP
Uscita C2	ICP-Idruri	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	IC	I/S	ICP
Condensa fluido geotermico di aliment																I/S	
Drift	ICP-Idruri	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP			ICP

Note: ICP-Idruri - Plasma ad accoppiamento induttivo (ottico) con sviluppo di idruri

ICP - Plasma ad accoppiamento induttivo (ottico e/o massa)

GC - Gascromatografia

IC - Cromatografia a scambio ionico

I -Iodimetria

SV - spettrofotometria nel visibile

Nota. Con riferimento alle tecniche analitiche di cui al presente allegato 3, qualora si presenti l'opportunità, ARPAT ed ENEL possono introdurre tecniche analitiche innovative al fine di raggiungere una maggiore efficacia delle attività di controllo e autocontrollo dandone preventiva comunicazione all'Autorità competente.

ALLEGATO 4: ELENCO PARAMETRI AGGIUNTIUNTIVI DA MISURARE CON CAMPAGNE STRAORDINARIE

ARPAT stabilisce di determinare i seguenti parametri aggiuntivi:

1. nel drift

antimonio, selenio, alluminio, cadmio, cromo (totale), ferro, manganese, nichel, piombo, rame, vanadio, zinco presenti come sali disciolti (ARPAT effettua, a discrezione, verifiche in contraddittorio con ENEL e/o supervisione tecnica).

2. nell'aeriforme della torre

antimonio, selenio

3. nelle condense (ingresso torre, reiniezione, vasca torre)

alluminio, cadmio, cromo (totale), ferro, manganese, nichel, piombo, rame, vanadio, zinco

Allegato B**PROTOCOLLO DI INTERCALIBRAZIONE ARPAT-ENEL****1. PREMESSA**

Le prove di intercalibrazione, hanno la finalità di prevenire possibili differenze tra i risultati ottenuti dai laboratori di ARPAT ed ENEL Green Power in conseguenza dei metodi utilizzati per il campionamento, il trattamento dei campioni e l'analisi.

Scopo della presente è la descrizione dei dettagli operativi con cui effettuare le operazioni su esposte.

2. MODALITA' DI ESECUZIONE DELLE PROVE IN CAMPO

Sono di seguito descritti operativi da adottare per l'effettuazione delle prove in campo.

a) Il campionamento da parte dei laboratori ARPAT e ENEL Green Power sarà effettuato in un solo punto della torre.

Questa previsione ha lo scopo di evitare che i campionamenti in più punti di uno stesso raggio, condotti con differenti velocità di prelievo del gas (2 l/min, 10 l/min, etc.), possano introdurre differenze nei risultati a causa della diversa depressione esistente all'interno della sonda utilizzata a questo scopo (sonda con 6 ugelli di campionamento).

L'unico punto di prelievo del gas sarà posizionato all'interno della torre (torri a tiraggio naturale) o all'interno di uno dei "camini"¹ utilizzati per il rilascio in atmosfera dell'effluente (torri a tiraggio indotto). Poiché le torri a tiraggio naturale hanno la forma di un iperboloide a una falda e i "camini" delle torri a tiraggio indotto hanno quella di un tronco di cono rovescio, il raggio della sezione della torre o del "camino" varia in dipendenza della posizione del punto di misura.

Si propone di posizionare il punto di campionamento a una distanza dalla parete interna della torre a tiraggio naturale o del "camino" della torre a tiraggio indotto **pari a $\frac{1}{3}$ del raggio della sezione della torre o del "camino" in corrispondenza del punto di misura**. Questo punto, infatti, è rappresentativo della velocità media nella sezione.

L'altezza del punto di prelievo rispetto al piano di campagna alla sommità della torre deve essere tale da evitare la possibilità di contatto tra la sonda di campionamento e la girante del ventilatore. Il bocchello di introduzione della sonda per il prelievo del gas in un solo punto sarà pertanto definito mediante un sopralluogo in campo, effettuato congiuntamente dai responsabili ARPAT e Enel.

Il campionamento in un unico punto ha il solo scopo di favorire l'allineamento dei risultati che saranno ottenuti da ARPAT ed ENEL Green Power, evitando di introdurre possibili

1 Le centrali geotermiche della potenza nominale di 20 MW sono equipaggiate con 3 camini.

cause di variabilità. Non appena i risultati ARPAT ed Enel saranno ragionevolmente allineati, la misura delle emissioni sarà esclusivamente basata su prelievi a reticolo e non su un prelievo puntuale.

- b) **Le soluzioni per l'assorbimento del mercurio, utilizzate da ARPAT ed Enel, devono avere identica composizione e purezza equivalente** (riguardo a quest'ultimo aspetto, cfr. il punto c).

Poiché le prove sono finalizzate unicamente al campionamento e all'analisi dell'Hg, il treno di campionamento non prevederà i due drechsel normalmente utilizzati per il fissaggio e la stabilizzazione dell'As e dello Sb.

L'Hg sarà assorbito in una soluzione costituita da KMnO_4 al 2% m/m² e da H_2SO_4 al 10% m/m³, come previsto dalla norma UNI EN 13211:2003. Da notare come quest'ultima preveda anche l'aggiunta di 2 ml di HCl (1 mol/l).

Per assicurare la stabilità della soluzione di assorbimento, si propone di preparare due soluzioni "madre" contenenti, rispettivamente, concentrazioni di H_2SO_4 pari a ~ 0,53 kg/l (corrispondenti a ~ 40% in massa) e concentrazioni di KMnO_4 pari a 55 g/l (cfr. Appendice 1). Le due soluzioni "madre" saranno miscelate in campo nelle seguenti **proporzioni in volume**: 0,2 l di soluzione "madre" di H_2SO_4 ; 0,39 l di soluzione "madre" di KMnO_4 ; aggiunta di 2 ml di HCl (1 mol/l); diluizione con acqua ultrapura fino a 1 l. Operando in questo modo, come mostrato nell'Appendice 1, le concentrazioni di H_2SO_4 e di KMnO_4 nella soluzione finale sono quelle previste dalla norma UNI EN 13211.

E' fondamentale la conservazione al buio della soluzione di assorbimento, richiesta dalla norma UNI EN 13211. In ogni caso, il tempo massimo di conservazione della soluzione finale, utilizzata per il riempimento dei drechsel, sarà di 1 settimana.

- c) **Purezza dei reagenti**

I reagenti utilizzati per il KMnO_4 e l' H_2SO_4 dovranno essere **a basso contenuto di mercurio con un tenore di Hg inferiore a:**

0,000005 % per l' H_2SO_4 al 96%;

0,000005 % per il KMnO_4 .

Gli altri reagenti (HCl, etc.) dovranno avere la massima purezza disponibile in commercio.

Poiché la preparazione delle soluzioni di fissaggio dell'Hg richiede la diluizione con acqua, è da prevedere l'utilizzo di **acqua deionizzata ultrapura** con resistività elettrica maggiore di 18 Megaohm x cm a 25°C (corrispondente a una conducibilità di $5,5 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$). Anche se la norma UNI EN 13211 richiede semplicemente l'utilizzo di acqua distillata o deionizzata, questa previsione ha lo scopo di evitare che l'acqua, per effetto dell'eventuale contenuto di Hg, possa

2 2% m/m significa che la massa del KMnO_4 è pari a 2 g per 100 g di soluzione.

3 10% m/m significa che la massa dell' H_2SO_4 è pari a 10 g per 100 g di soluzione.

alterare i risultati delle prove in campo.

L'analisi dei campioni di Hg è effettuata con metodiche differenti dai laboratori ARPAT ed ENEL Green Power. Precisamente: ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*), per ARPAT; spettrometria di assorbimento atomico a vapori freddi (CV-AAS, *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*) per ENEL.

Conseguentemente, l'argon, utilizzato nella metodica ICP-AES per generare il plasma, dovrà avere il livello di purezza 6.0, corrispondente al 99,9999% ⁴.

Anche il cloruro stannoso, utilizzato nella metodica di analisi CV-AAS, dovrà avere la massima purezza commercialmente disponibile.

Un'aliquota della soluzione di assorbimento sarà prelevata "una tantum" per valutare il fondo di Hg presente ("bianco dei reattivi"). La stessa valutazione sarà ripetuta per valutare il fondo di Hg presente nel cloruro stannoso. Entrambe le verifiche saranno effettuate in occasione del prelievo di un elevato volume di gas (> 2.000 l).

Le problematiche esposte in precedenza ai punti b) e c) per le soluzioni di assorbimento dell'Hg potrebbero essere mitigate affidando a un unico laboratorio la preparazione delle soluzioni secondo i requisiti sopra riferiti.

d) Preliminarmente alle prove, la strumentazione per l'analisi del Hg dovrà essere tarata da entrambi i laboratori, utilizzando standard di riferimento certificati.

La taratura rappresenta l'unico mezzo utile ad accertare l'accuratezza delle misure effettuate, poiché permette di individuare possibili errori sistematici presenti nella procedura analitica generale.

e) Le prove saranno condotte utilizzando 3 drechsel in serie, preceduti da un drechsel vuoto per la raccolta della condensa.

Lo scopo del 3° drechsel è quello di verificare che la concentrazione di Hg nella soluzione di assorbimento in esso contenuta sia inferiore al limite di rilevabilità analitica o molto vicina ad esso, per essere ragionevolmente certi che il mercurio sia stato totalmente assorbito.

La concentrazione di Hg nella condensa raccolta nel drechsel vuoto e nella soluzione di assorbimento dei 3 drechsel successivi sarà misurata mediante analisi chimica.

Concentrazioni di Hg in un drechsel inferiori al limite di rilevabilità comporteranno che l'Hg presente sia considerato uguale a 0.

f) Per assicurare un sufficiente tempo di contatto tra il gas campionato e la soluzione di

⁴ Per definire con semplicità la classe di purezza di un prodotto si utilizza una forma abbreviata, detta "notazione a punto", dove il numero prima del punto indica il numero di "nove" in percentuale e il numero dopo il punto indica la prima posizione decimale diversa da "nove". Pertanto 6.0 indica una purezza del 99,9999%.

assorbimento dell'Hg, il livello della soluzione in ciascun drechsel non dovrà essere inferiore a 10 cm.

Questo requisito può essere soddisfatto in due modi:

- ✓ aumentando il volume della soluzione contenuta nel drechsel;
- ✓ utilizzando drechsel di diametro significativamente minore di quelli standard e riempiendoli con un volume di soluzione tale da assicurare il livello richiesto di 10 cm.

Quest'ultima soluzione è preferibile in quanto il maggior volume di soluzione che si ha nei drechsel standard comporta, a parità di mercurio assorbito, una minore concentrazione nella soluzione, che pertanto potrebbe essere vicina o addirittura inferiore al limite di rilevabilità.

g) i materiali utilizzati per il campionamento saranno i seguenti:

linea di campionamento: politetrafluoroetilene (PTFE), più conosciuto con la denominazione commerciale Teflon, in cui al polimero sono aggiunti altri componenti stabilizzanti e fluidificanti per migliorarne le possibilità applicative;

assorbitori (drechsel): vetro borosilicato;

bottiglie per la conservazione del campione, inclusi i tappi: polietilene **monouso**.

h) Il numero di litri campionati deve essere tale che la concentrazione di mercurio nei primi due drechsel sia sufficientemente maggiore del limite di rilevabilità dell'Hg nella soluzione di fissaggio.

Quanto sopra ha lo scopo di evitare che il risultato analitico sia fortemente inaccurato qualora la concentrazione dell'Hg nella soluzione sia vicina al limite di rilevabilità.

Si fa notare come nelle prove effettuate nel 2013 da Enel Green Power in varie centrali geotermiche, campionando a 2 l/min e prelevando 600 l di gas, le concentrazioni di Hg nella soluzione presente nel 1° drechsel siano vicine al limite di rilevabilità, ingenerando in tal modo errori significativi nella concentrazione della soluzioni di assorbimento presente e, quindi, nel calcolo del quantitativo di Hg assorbito.

L'intercalibrazione sarà effettuata su una centrale geotermica, che sarà concordata tra ARPAT ed ENEL Green Power, su cui eseguire le prove indicate nella tabella seguente.

PROVE DI INTERCALIBRAZIONE ARPAT-ENEL PER LE EMISSIONI DI MERCURIO DALLA TORRE	
Velocità di campionamento: 2 l/min	Volume di gas campionato (l) (riferito ai tempi di campionamento effettivi indicativamente riportati in parentesi)
id.	600 (5 h)
id.	1.800 (15 h)
id.	~ 2.500 (21 h)
id.	3.600 (30 h)
Velocità di campionamento: 4 l/min	1.800 (6 h)
id.	3.600 (12 h)

I risultati attesi delle prove sono:

- ❖ la verifica del fissaggio quantitativo del mercurio alle diverse velocità di campionamento.
Questo è dovuto al tempo di contatto tra gas e soluzione di assorbimento molto più elevato, per il maggior livello della soluzione nei drechsel (almeno 10 cm);
- ❖ una concentrazione di Hg nella soluzione del 3° drechsel inferiore o comunque vicina al limite di rilevabilità, indicatore del completo assorbimento dell'Hg;
- ❖ la determinazione del volume minimo di gas da campionare affinché le concentrazioni di Hg nelle soluzioni dei drechsel siano significativamente più elevate del limite di rilevabilità.

i) Raccolta delle soluzioni di assorbimento

Al termine dei prelievi, la soluzione presente nei drechsel sarà svuotata in contenitori separati per ciascun drechsel, nei quali confluiranno anche i lavaggi degli stessi. Ciascun drechsel sarà lavato con pochi millilitri di soluzione di cloruro di idrossilammonio (NH₂OH·HCl) 10% m/m, al fine di eliminare i depositi di MnO₂. Il prodotto utilizzato dovrà essere a basso contenuto di mercurio (< 0,000001%).

l) Pulizia dell'apparecchiatura di campionamento

La sonda di prelievo, gli assorbitori e i relativi raccordi dovranno essere puliti prima di ogni campionamento. A tale scopo, la linea sarà lavata con la stessa soluzione utilizzata per l'assorbimento dell'Hg. Successivamente, la linea sarà risciacquata con una soluzione di cloruro di idrossilammonio (NH₂OH·HCl) 10% m/m e successivamente con acqua ultrapura. Il prodotto utilizzato dovrà essere a basso contenuto di mercurio (< 0,000001%).

Dopo il lavaggio sopra descritto, verrà eseguito "una tantum" un secondo lavaggio allo scopo di verificare l'assenza dell'Hg nella soluzione utilizzata.

- m) Per ulteriore conferma che il gel di silice - utilizzato in coda al treno di campionamento, prima della pompa - non assorba l'Hg, verrà effettuata "una tantum" una prova per valutare**

l'eventuale presenza nel gel di silice di questo elemento o di suoi composti. La prova verrà effettuata in occasione del prelievo di un elevato volume di gas (> 2.000 l), secondo modalità da concordare con ARPAT.

Il gel di silice utilizzato per questa prova dovrà essere “vergine”, cioè non utilizzato in precedenza.

APPENDICE 1

PREPARAZIONE DELLE SOLUZIONI “MADRI” DI H₂SO₄ e di KMnO₄ E RAPPORTI DI MISCELAZIONE DA UTILIZZARE

La soluzione “madre” di H₂SO₄ è preparata diluendo con acqua ultrapura 300 ml di acido al 96% (in massa) fino a raggiungere il volume di 1 l.

La soluzione “madre” di KMnO₄ è invece preparata sciogliendo 55 g (= 0,055 kg) di reagente in 1 l di soluzione.

Sono di seguito esposte le proporzioni secondo le quali devono essere prelevate le soluzioni “matri” in modo da ottenere soluzioni rispondenti ai requisiti della norma UNI EN 13211 (2% m/m per la soluzione di KMnO₄ e 10% m/m per quella di H₂SO₄).

La densità di una soluzione al 10% di H₂SO₄ è 1,0661 kg/l. Si trascura la variazione di densità causata dalla presenza del permanganato, trattandosi di una soluzione molto diluita.

La concentrazione di acido solforico nella soluzione “madre” è data da:

$$300 \text{ ml} * 1,84 \text{ g/ml} * 0,96 = 529,92 \text{ g}$$

Poiché il volume della soluzione “madre” è riportato a 1 l, la concentrazione di H₂SO₄ della stessa risulta:

$$0,52992 \text{ kg/l},$$

che corrisponde a una concentrazione massica di acido solforico di circa il 40%.

I litri di soluzione “madre” di acido solforico, $V_{\text{sol}(H_2SO_4)}$, da prelevare per raggiungere la concentrazione del 10% m/m nella soluzione finale sono dati da:

$$0,52992 \text{ kg/l} * V_{\text{sol}} (l) = \rho_{\text{sol}(10\%)} \text{ kg/l} * 1 l * 10/100$$

da cui risulta:

$$V_{\text{sol}} (l) = \rho_{\text{sol}(10\%)} * 0,1 / 0,52992 = 1,0661 * 0,1 / 0,52992 = 0,20 l$$

Analogamente, i litri di soluzione “madre” di permanganato, $V_{\text{sol}(KMnO_4)}$, da prelevare per raggiungere la concentrazione del 2% m/m sono dati da:

$$0,055 \text{ kg/l} * V_{\text{sol}(KMnO_4)} (l) = \rho_{\text{sol}(10\%)} \text{ kg/l} * 1 l * 2/100$$

da cui risulta:

$$V_{\text{sol}(KMnO_4)} (l) = 1,0661 * 0,02 / 0,055 = 0,39 l$$