



Consiglio Nazionale delle Ricerche

Istituto di Geoscienze e Georisorse – IGG SEDE

Area Ricerca CNR di Pisa - via G. Moruzzi, 1 - 56124 Pisa

**Procedura di campionamento e analisi per la determinazione
dell'idrogeno solforato in uscita dalle torri di raffreddamento delle
centrali geotermoelettriche**

**METODO IGG/CNR-4
(M4)**

**Autori: Alessandro Lenzi², Antonio Caprai¹, Marco Paci², Romina Taccone², Alessandro Bettini²,
Antonio Ciompi⁴**

Con la collaborazione di ARPAT Settore geotermia, ARPAT settore laboratorio AVS Siena³

¹C.N.R.- Consiglio Nazionale delle Ricerche,
Istituto di Geoscienze e Georisorse

²Enel Green Power

A cura di: Antonio Caprai CNR-IGG

Metodo: IGG/CNR -4 (M4)
Revisione: 0
Edizione: 14.06.2018

SOMMARIO

1.	SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE.....	4
2.	RIFERIMENTI NORMATIVI	4
3.	TERMINI E DEFINIZIONI	4
4.	PRINCIPIO	5
5.	APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO.....	6
5.1	CONDIZIONI DI CAMPIONAMENTO	6
5.2	REQUISITI GENERALI	6
5.3	APPARECCHIATURE DI CAMPIONAMENTO	7
5.4	ASSORBITORI	8
5.5	CONNESSIONI	8
5.6	FLACONI E CONTENITORI DI CONSERVAZIONE	8
5.7	MATERIALI PER L'APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO	8
5.8	UNITA' DI ASPIRAZIONE	9
5.9	MISURATORE DEL VOLUME DI GAS	9
6.	REAGENTI	9
6.1	GENERALITÀ.....	9
6.2	REAGENTI PER LA PRE-PULIZIA DELL'APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO	10
6.3	SCELTA DELLE SOLUZIONI DI ASSORBIMENTO	10
6.3.1	Generalità	10
6.3.2	Soluzione di assorbimento acetato di zinco 0,05 (11 g/L espresso come $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$)	10
6.3.3	Soluzione standard I2 0,1N.....	10
6.3.4	Soluzione standard $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N	10
6.3.5	Soluzione HCl 1:2.....	10
6.3.6	Salda d'amido	10
6.3.7	Soluzione NaOH 6M	11
6.3.8	Soluzione di assorbimento per NH_3	11
6.4	REAGENTI PER IL RISCIAQUO DELLA LINEA DI CAMPIONAMENTO DOPO IL CAMPIONAMENTO	11
6.4.1	Soluzione di HNO_3 , 10% <i>m/m</i>	11
7.	PROCEDIMENTO.....	11

IGG/CNR-4 METHOD

7.1	REQUISITI GENERALI	11
7.2	PRE-PULIZIA DELL'APPARECCHIATURA	11
7.3	PREPARAZIONE E INSTALLAZIONE DELL'APPARECCHIATURA	12
7.3.1	Installazione degli assorbitori	12
7.3.2	Prove di tenuta	12
7.3.3	Installazione dell'apparecchiatura nella posizione di campionamento.....	12
7.4	CAMPIONAMENTO	13
7.5	SMONTAGGIO DELL'APPARECCHIATURA	13
7.5.1	Risciacquo dei tubi di connessione al primo assorbitore	13
7.5.2	Raccolta delle soluzioni di assorbimento dagli assorbitori.....	13
7.5.3	Risciacquo dell'apparecchiatura di campionamento	14
7.6	REQUISITI PER LA CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI	14
7.7	ANALISI	14
7.7.1	Procedura di analisi in campo - protocollo 1	14
7.7.2	Procedura di analisi in laboratorio – protocollo 2	15
7.7.3	Calcolo della quantità di H ₂ S presente nella soluzione di assorbimento	15
8.	ESPRESSIONE DEI RISULTATI	16
8.1	CONTENUTO IDROGENO SOLFORATO	16
8.2	VOLUME DEL GAS IN CONDIZIONI DI RIFERIMENTO.....	16
8.3	CALCOLO DELLA PORTATA DI GAS IN USCITA DALLE TORRI REFRIGERANTI	17
8.4	ACCETTABILITA' DELLE REPLICHE.....	17
8.5	CARATTERISTICHE PRESTAZIONALI.....	17
9.	RAPPORTO DI PROVA	18
	APPENDICE A: PROCEDURA DI PULIZIA DELLE APPARECCHIATURE DI CAMPIONAMENTO	19
	APPENDICE B: ACCETTABILITÀ DEI DATI REPLICATI (TRE REPLICHE IN PARALLELO).....	20
	APPENDICE C: CAMPIONAMENTI ISOCINETICI, PUNTUALI E CUMULATI: CRITERI DI SCELTA DEI PARAMETRI DI PRELIEVO	23

Procedura di campionamento e analisi per la determinazione dell'idrogeno solforato in uscita dalle torri di raffreddamento delle centrali geotermoelettriche.

1. SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo costituisce un adattamento del metodo UNICHIM 634 "Misure alle emissioni, flussi gassosi convogliati, determinazione del solfuro di idrogeno, metodo volumetrico" [1], per il corretto prelievo e analisi dell'idrogeno solforato negli effluenti gassosi emessi dalle torri refrigeranti delle centrali geotermoelettriche. Il presente metodo estende il campo di applicazione alle emissioni di impianti geotermoelettrici ed il campo di misura del suddetto metodo ai seguenti valori:

- Concentrazione di idrogeno solforato compresi tra 0,2 e 18 mg/Nm³ per un prelievo di 200L di aeriforme.
- Concentrazione di idrogeno solforato compresi tra 19 e 25 mg/Nm³ per un prelievo di 100L di aeriforme.

La temperatura a cui è applicabile il metodo è compresa tra 10°C e 60°C

2. RIFERIMENTI NORMATIVI

Il presente metodo rimanda a disposizioni contenute in altre pubblicazioni. Tali riferimenti normativi, con i relativi aggiornamenti, citati nel testo, sono di seguito elencati.

- [1] UNICHIM 634 "Misure alle emissioni, flussi gassosi convogliati, determinazione del solfuro di idrogeno, metodo volumetrico"
- [2] Manuale APAT / IRSA-CNR 2003 Metodi Analitici per le acque – Vol Secondo – Sez. 4000 Inorganici non Metallici – Metodo 4160
- [3] APHA Standard Methods, 21st ed., Method 4500-S2-D (2005) (EPA 376-2).
- [4] Metodo HACH LANGE LCK 653 Solfuri 0,1 - 2,0 mg/L
- [5] 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".
- [6] 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".
- [7] UNI EN 13284-1:2003 "Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di polveri in basse concentrazioni - Metodo manuale gravimetrico".

3. TERMINI E DEFINIZIONI

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

Idrogeno solforato: idrogeno solforato (H₂S) come specie gassosa.

Campionamento: campionamento a portata costante o variabile nel numero minimo richiesto di punti di campionamento sul piano di campionamento, come indicato nel UNI EN 13284-1:2003. Per il campionamento di una specie gassosa non deve essere garantito l'isocinetismo in quanto la sostanza d'interesse non è presente né come particolato solido né in goccioline.

Assorbitore: dispositivo, tipo IMPINGER in cui l'idrogeno solforato gassoso è assorbito in una soluzione di assorbimento.

Drift: gocce di acqua in circolazione nella torre refrigerante che vengono inglobate nel flusso di aria in uscita dalla torre ed emesse in atmosfera

Cella: porzione di una torre refrigerante a tiraggio indotto munita di ventilatore e pareti di avvio dell'aria in uscita dalla torre che può essere considerata come un emettitore elementare. Nel caso di una torre a tiraggio naturale la cella è costituita dalla torre stessa

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*, il secondo e il terzo contenenti la soluzione di cattura dell'idrogeno solforato a base di acetato di zinco $[Zn(CH_3COO)_2]$.

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 non superiore a 2L/min e un volume compreso tra 100L e 250L.

Al termine del periodo di campionamento, la soluzione di assorbimento è raccolta e può essere analizzata immediatamente. In alternativa la soluzione può essere analizzata in laboratorio previa stabilizzazione alcalina della stessa. In questo caso la determinazione analitica deve essere eseguita entro due settimane dal prelievo.

I dati di campionamento e analisi sono combinati e i risultati espressi in milligrammi di idrogeno solforato per ogni metro cubo normale (mg/Nm^3) di effluente gassoso secco.

L'analisi dell'idrogeno solforato può essere eseguita in conformità ai protocolli analitici del Metodo UNICHIM 634, integrato con APHA Standard Methods, 21st ed. Method 4500-S2-D (2005) (EPA 376-2).

La portata misurata è riferita all'aeriforme umido alle condizioni di temperatura e Pressione 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 al gas secco.

5. APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO

5.1 CONDIZIONI DI CAMPIONAMENTO

Nel caso in cui in corrispondenza della cella di misura sia presente un punto di introduzione gas diverso da quello campionato (per esempio gas proveniente dallo scarico dell'estrattore gas e dall'uscita dell'impianto AMIS), il prelievo dovrà essere eseguito a sufficiente distanza dal punto di immissione gas in modo da evitare interferenze sulla quantità di analita prelevato. Nel caso di prelievi da torri a tiraggio forzato, costituite da più celle, bisognerà effettuare il campionamento in una cella non interessata dall'immissione di gas (mediante chiusura della valvola della tubazione di adduzione del gas alla cella stessa).

5.2 REQUISITI GENERALI

L'apparecchiatura di campionamento consiste di:

- Una sonda con tubi in teflon di diametro 10mm. 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.
- Linea di assorbimento gas costituita da una serie di assorbitori (assorbitore 1 vuoto, assorbitore 2 e 3 in cui porre la soluzione di assorbimento di acetato di zinco in quantità di 100 mL).
- Una trappola a gel di silice per la rimozione dell'umidità residua
- Una pompa di aspirazione per garantire il desiderato flusso di gas campionato (2L/min). Tale pompa deve essere dotata di contatore volumetrico per quantificare il volume di gas campionato (150L - 250L).

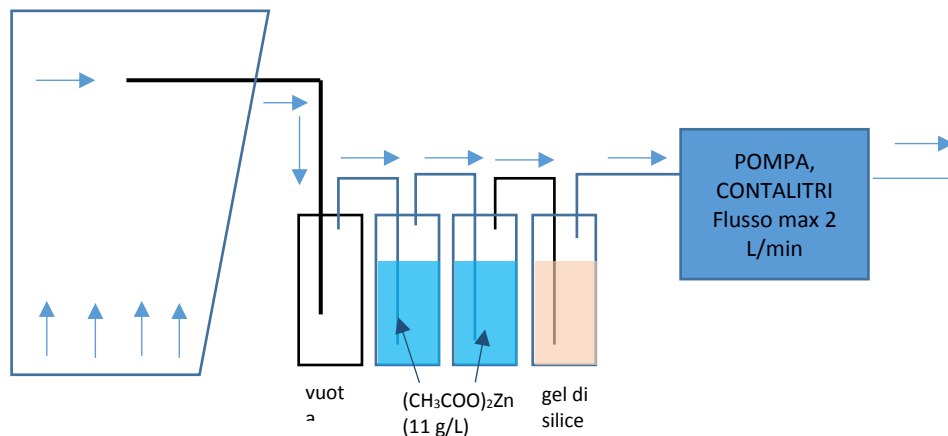


Figura 1 – Sistema di campionamento impiegato per il campionamento dell'idrogeno solforato.

In Figura 1 si riporta lo schema del sistema impiegato per il campionamento dell'idrogeno solforato in fase gas in uscita dalle torri di raffreddamento delle centrali geotermoelettriche. In figura 2 lo stesso schema del sistema di prelievo con inserimento di trappole contenenti acido solforico 1%vol (100mL) per l'assorbimento di ammoniaca (NH_3). Quest'ultima configurazione consente l'assorbimento selettivo di ammoniaca mentre l'idrogeno solforato poco solubile nella soluzione acida di assorbimento ammoniaca è invece bloccato negli assorbitori contenenti acetato di zinco posti a valle.

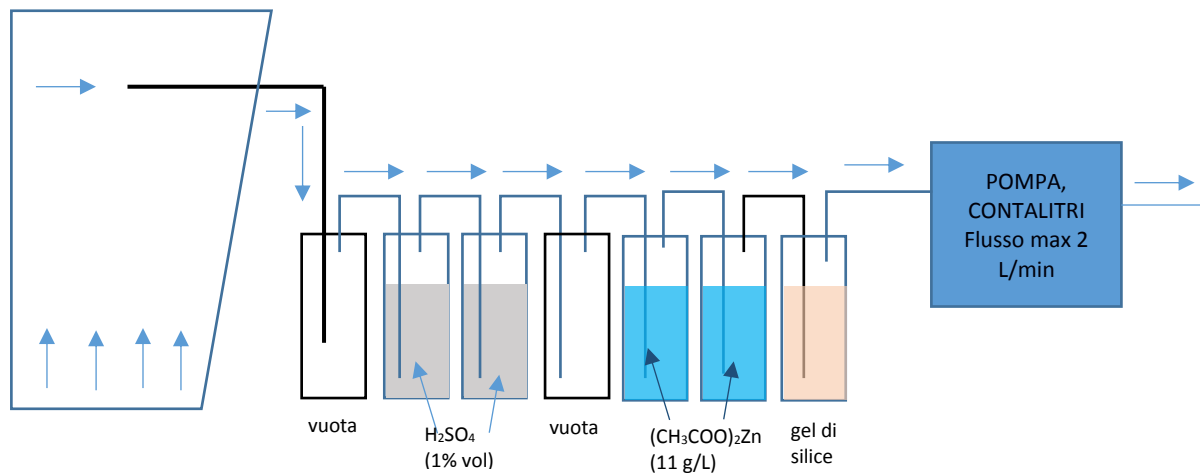


Figura 2 – Sistema di campionamento impiegato per il campionamento dell’ammoniacca (NH₃) e dell’idrogeno solforato (H₂S).

5.3 APPARECCHIATURE DI CAMPIONAMENTO

L’apparecchiatura prevede una sonda di campionamento non riscaldata composta di uno dei materiali di cui al paragrafo 5.7

5.4 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 250mL) come trappola per la condensa.

5.5 CONNESSIONI

Indicazioni per la scelta dei materiali per le connessioni tra le diverse parti dell'apparecchiatura di campionamento sono fornite al paragrafo 5.7 e devono essere utilizzate per le parti a contatto con l'effluente gassoso contenente idrogeno solforato.

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.

5.6 FLACONI E CONTENITORI DI CONSERVAZIONE

Il materiale dei flaconi di conservazione per le soluzioni di assorbimento è indicato in 5.7. Qualora sia effettuata l’analisi in laboratorio I flaconi di conservazione per la soluzione di assorbimento (6.3.2) devono essere conservati in area refrigerata, al riparo dalla luce per evitare l’ossidazione dello H₂S.

5.7 MATERIALI PER L’APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO

Le parti dell'apparecchiatura di campionamento a contatto con l'effluente gassoso sono costituite 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)	PTFE (teflon)	
Assorbitori (tipo impinger)	Vetro borosilicato	Da 250 mL o da 180 mL
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	
Flaconi di conservazione provvisti di tappo.	Polietilene a bassa densità (LDPE) per NH ₃ Polietilene ad alta densità (HDPE) per NH ₃ Vetro per H ₂ S	

5.8 UNITA' DI ASPIRAZIONE

L'unità di aspirazione deve essere a tenuta di gas (vedere 7.3.2 per i test di tenuta) e in grado di estrarre almeno le portate di gas desiderate dal condotto (2L/min.).

Possono essere utilizzate anche valvole di non ritorno per l'arresto del flusso di gas o del retro-flusso 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 e periodicamente tarati.

5.9 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 2L/min), con correzione per la pressione assoluta associata e misurazione della temperatura (incertezza di misura < 1%).

6. REAGENTI

6.1 GENERALITÀ

Utilizzare esclusivamente reagenti di grado analitico riconosciuto e acqua distillata o deionizzata:

- Acido solforico (H_2SO_4) Soluzione 95-97% m/m grado analitico
- Zinco Acetato ($(CH_3COO)_2Zn$) Cristallino
- Iodio (I_2) 0,05 M (0,1 N) Soluzione commerciale
- Sodio tiosolfato ($Na_2S_2O_3$) 0,05 M (0,1 N) Soluzione commerciale
- Acido cloridrico (HCl) Soluzione 37% (p/p), $d=1,186\text{ g/cm}^3$
- Amido solubile Polvere
- Potassio Idrossido (KOH) Pastiglie
- Sodio Idrossido (NaOH) Pastiglie
- Acido acetico (CH_3COOH) glaciale Soluzione 100% (p/p), $d=1,050\text{ g/cm}^3$
- Acqua ultrapura (Resistività $>18,2\text{ M}\Omega/\text{cm}$)

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

6.2 REAGENTI PER LA PRE-PULIZIA DELL'APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO

Utilizzare i reagenti appropriati per la pre-pulizia dell'apparecchiatura di campionamento, vedi punto 7.2.

6.3 SCELTA DELLE SOLUZIONI DI ASSORBIMENTO

6.3.1 Generalità

La soluzione di assorbimento è costituita da una soluzione 0,1N di acetato di zinco preparata da sale anidro o con acqua di cristallizzazione. In questo ultimo caso le concentrazioni dovranno sempre riferirsi ad acetato di zinco come $(CH_3COO)_2Zn$.

Nota: nel caso in cui la linea di campionamento sia completa e comprensiva della linea di assorbimento dell'ammoniaca anche il resto dei reattivi impiegati dovrà essere caratterizzato da purezza di grado analitico.

6.3.2 Soluzione di assorbimento acetato di zinco 0,1N

Prelevare 11g di $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ o 10g di $(CH_3COO)_2Zn$ anidro, portare a volume di 1L con acqua deionizzata ad altissima purezza e miscelare completamente. Conservare in bottiglia in vetro scuro (la soluzione è stabile fino ad una settimana Soluzione standard I_2 0,1N: pronta all'uso.

6.3.3 Soluzione standard I₂ 0,1N

Soluzione standard I₂ 0,1N: pronta all'uso.

6.3.4 Soluzione standard Na₂S₂O₃ 0,1N

Soluzione standard Na₂S₂O₃ 0,1N: pronta all'uso.

6.3.5 Soluzione HCl 1:1

A circa 100mL di acqua aggiungere, sotto agitazione, 100mL di HCl concentrato. Conservare in bottiglia di vetro (la soluzione è stabile per almeno un anno).

6.3.6 Salda d'amido

Metodo A: stemperare 1g di amido solubile in circa 5mL di acqua e versarlo in 200mL di acqua bollente. Far bollire per 2 o 3 minuti, lasciare in riposo qualche ora ed infine filtrare. Aggiungere 0,25g di acido salicilico o qualche goccia di toluene come antifermentativo (punto 4.5 Metodo Unichim 634)

Metodo B: preparare una pasta costituita da 6 g di amido solubile in poca acqua fredda. Porre la pasta in 1 L di acqua bollente e aggiungere, sotto agitazione, 20 g di KOH. Lasciare a riposo per due ore e aggiungere 6 mL di acido acetico glaciale. Miscelare e aggiungere HCl concentrato fino a raggiungere pH 4. Conservare in bottiglia in vetro scuro (la soluzione è stabile per almeno un anno).

6.3.7 Soluzione NaOH 6 M

Prelevare 24g di NaOH in pastiglie, portare a volume di 100mL con acqua ultrapura e miscelare completamente. Far raffreddare la soluzione, quindi introdurla in una bottiglia in polietilene di capacità idonea.

6.3.8 Soluzione di H₂SO₄ per assorbimento NH₃

10mL H₂SO₄ concentrato ad un litro di H₂O ultrapura. Ven77gono aggiunte alcune gocce di metilarancio.

6.4 REAGENTI PER IL LAVAGGIO DELLA LINEA DI CAMPIONAMENTO DOPO IL CAMPIONAMENTO

6.4.1 Soluzione di HNO₃, 10% m/m

Preparare una soluzione di HNO₃ 10% m/m per aggiunta di 150mL di HNO₃ (d=1,41kg/L 65% m/m) ad 1L di acqua ultrapura.

6.4.2 Lavaggio con detergente (tipo decontamin) e risciacquo con acqua ultrapura.

7. PROCEDIMENTO

7.1 REQUISITI GENERALI

Il campione analizzato deve derivare da campionamento di almeno 200L di gas.

7.2 PRE-PULIZIA DELL'APPARECCHIATURA

Tutte le parti dell'apparecchiatura di campionamento (Tabella 1 paragrafo 5.7) e i contenitori di conservazione dei reagenti (punto 6) che possono entrare in contatto con i fluidi campionati ed i reagenti utilizzati, devono essere pulite prima del campionamento.

La pulizia sarà eseguita utilizzando il procedimento riportato al paragrafo 6.4 per la sonda e i tubi di connessione.

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

La qualità dei reagenti utilizzati deve essere conforme al paragrafo 6.1.

7.3 PREPARAZIONE E INSTALLAZIONE DELL'APPARECCHIATURA

7.3.1 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:

- 100mL di soluzione di assorbimento paragrafo 6.3.2.

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

AVVERTENZA: Attuare adeguate misure di sicurezza per evitare lesioni personali e/o danni all'apparecchiatura in caso di rottura o perdita degli assorbitori.

7.3.2 Prove di tenuta

È consigliabile effettuare una prova di tenuta prima di ogni campionamento. La prova di tenuta è eseguita sigillando le connessioni e avviando l'unità di aspirazione. Dopo aver raggiunto la pressione minima, la portata delle perdite deve essere minore del 2% della portata nominale di campionamento.

7.3.3 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 10mm vincolati ad una trave rigida inseribile all'interno della cella tramite una tubazione flangiata posta a circa 2m dal piano di calpestio.

- Posizionare 1 assorbitore in vetro da 250mL vuoto come trappola umidità

- Posizionare e collegare il secondo e terzo assorbitore contenenti la soluzione di assorbimento
- Posizionare e collegare la trappola a gel di silice
- Posizionare e collegare la linea di prelievo al sistema di aspirazione gas (pompa a flusso regolabile munita di contatore volumetrico, termometro e torre a gel di silice per la essiccazione del gas)
- Connettere la linea di campionamento al treno di assorbitori.

7.4 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 ad ogni affondamento.

Eeguire il campionamento in conformità alle UNI EN ISO 16911-1:2013 e UNI EN 15259:2008. Per ogni sessione di prelievo devono essere effettuate tre repliche in parallelo. A tempo di campionamento trascorso interrompere l'estrazione dell'effluente gassoso. Registrare le letture (volume prelevato misurato dal dispositivo di campionamento o calcolato come differenza dei volumi registrati dal contatore volumetrico a fine ed inizio prelievo) del dispositivo di misurazione del gas, la pressione ambiente e la temperatura del gas campionato. I dettagli delle operazioni di prelievo sono di seguito riportati:

- Prelevare il gas impostando una portata di aspirazione non superiore a 2L/min (accertarsi visivamente del gorgogliamento del gas all'interno degli assorbitori riempiti con le soluzioni di assorbimento), per il tempo necessario al raggiungimento di circa 200 L di gas secco.
- A circa metà del tempo di campionamento provvedere a misurare la temperatura sullo scarico della pompa e la pressione barometrica. Si assume che la temperatura dell'aeriforme possa considerarsi costante.
- Al termine del campionamento: trasferire in due bottiglie di plastica da 100mL il contenuto degli impinger per la determinazione di NH_3 . Trasferire in due bottiglie di vetro trasparente da 250mL le soluzioni presenti negli ultimi assorbitori relativi a H_2S , sempre avendo cura di lavare eventuali depositi attaccati alle pareti degli assorbitori con poca acqua ultrapura; Procedere quindi alle analisi chimiche, come descritto nel paragrafo successivo. Le soluzioni di lavaggio devono essere riunite alle corrispondenti soluzioni di assorbimento per le successive analisi.

7.5 SMONTAGGIO DELL'APPARECCHIATURA

7.5.1 Raccolta delle soluzioni di assorbimento dagli impinger

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

7.6 REQUISITI PER LA CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI

I campioni nei flaconi in vetro, stabilizzati con NaOH, 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.

7.7 ANALISI

Nel presente paragrafo è descritta la procedura analitica da seguire per le soluzioni destinate ad analisi immediata in campo (protocollo 1) e per le soluzioni stabilizzate e destinate ad analisi successiva in laboratorio (protocollo 2). Per la titolazione con tiosolfato 0,1N usando 2mL di I₂ 0,1N acidificato dovrà essere posta particolare cura affinché il campione sia aggiunto alla soluzione acida di I₂ e non viceversa. Controllare che il PH della soluzione rimanga acido, altrimenti aggiungere altro HCL 1:1.

7.7.1 Procedura di analisi in campo - protocollo 1

Analizzare separatamente le aliquote provenienti dall'assorbimento dell'idrogeno solforato (contenuto del 2° e 3° assorbitore (5° e 6° assorbitore nel caso di prelievo contemporaneo di NH₃) utilizzando la seguente metodica:

- Introdurre in una beuta 2mL di Iodio 0,1N e circa 20mL di acqua ultrapura.
- Acidificare con circa 2mL di HCL 1:1 e quindi introdurre la prima aliquota (2° impinger), verificando che il pH finale della soluzione sia acido (con cartina tornasole).
- Titolare l'eccesso di iodio con sodio tiosolfato 0,1N aggiungendo circa 0,3mL di salda d'amido poco prima del viraggio (giallo paglierino tenue).
- Effettuare la stessa misura sulla seconda aliquota (3° impinger) e su 100mL della soluzione utilizzata per il fissaggio (bianco).

NOTA: è fondamentale, allo scopo di garantire che la soluzione di iodio non subisca variazioni di pH a valori non acidi e quindi possa generare ioduro e ipoiodito, che la soluzione di analisi sia aggiunta alla soluzione di iodio.

7.7.2 Procedura di analisi in laboratorio – protocollo 2

Nel caso non sia possibile eseguire la titolazione immediatamente dopo il prelievo occorre stabilizzare ciascuna delle due aliquote contenenti la soluzione di assorbimento 6.3.2 con 2 mL di NaOH 6 M (240 g/L). Successivamente operare come descritto:

- Introdurre in una beuta 2mL di Iodio 0,1N e circa 20mL di acqua ultra pura.
- Acidificare con circa 5mL di acido cloridrico 1:1 e quindi introdurre la prima aliquota (2° impinger), verificando che il pH finale della soluzione sia acido (con cartina tornasole)
- Titolare l'eccesso di iodio con sodio tiosolfato 0,1N aggiungendo circa 0,3mL di salda d'amido poco prima del viraggio (giallo paglierino tenue).

IGG/CNR-4 METHOD

- Effettuare la stessa misura sulla seconda aliquota (3° impinger) e su 100mL della soluzione utilizzata per il fissaggio (bianco)

NOTA: è fondamentale, allo scopo di garantire che la soluzione di iodio non subisca variazioni di pH a valori non acidi e quindi possa generare ioduro e ipoiodito, che la soluzione di analisi sia aggiunta alla soluzione di iodio.

7.7.3 Calcolo della quantità di H₂S presente nella soluzione di assorbimento

Per il calcolo della quantità di H₂S presente nelle soluzioni di assorbimento procedere come segue:

$$H_2S_{al1} = (V_{tios.-bianco} - V_{tios. al1}) * 0,1 \times 17,04$$

$$H_2S_{al2} = (V_{tios.-bianco} - V_{tios. al2}) * 0,1 \times 17,04$$

$$H_2S_{tot.} = H_2S_{al1} + H_2S_{al2}$$

dove:

H_2S_{al1} :	quantità di idrogeno solforato nella prima soluzione di assorbimento	(mg)
H_2S_{al2} :	quantità di idrogeno solforato nella seconda soluzione di assorbimento	(mg)
$H_2S_{tot.}$:	quantità di idrogeno solforato totale	(mg)
$V_{tios.-bianco}$: volume di soluzione di tiosolfato utilizzato nella titolazione della soluzione di fissaggio (bianco)	(mL)
$V_{tios. al1}$.	: volume di soluzione di tiosolfato utilizzata nella titolazione della prima soluzione di assorbimento	(mL)
$V_{tios. al2}$: volume di soluzione di tiosolfato utilizzata nella titolazione della seconda assorbimento (campione)	(mL)

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

8.1 CONTENUTO IDROGENO SOLFORATO

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

$$C_{H_2S} = \frac{H_2S_{tot.}}{V_{gas}} \cdot 1000 \quad (1)$$

dove:

C_{H_2S} = concentrazione di idrogeno solforato misurata nell'aeriforme della torre (mg/Nm³ secco);
Media di tre campionamenti replicati in parallelo

H_2S_{tot} = massa di idrogeno solforato raccolta negli assorbitori (mg);

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

AVVERTENZA Il volume espresso in Nm³ è da considerarsi riferito al gas secco, normalizzato a 0°C (273,15K) e 1013,25mBar.

8.2 VOLUME DEL GAS IN CONDIZIONI DI RIFERIMENTO

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

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

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 mbar (hPa).

8.3 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

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

calcolo della portata secca di aeriforme a condizioni normali

$$QN_{secca} = \frac{P_{amb} \cdot Q_{secca}}{1013,25 \cdot (T_{torre} + 273,15)} \cdot 273,15 \quad (4)$$

calcolo della portata umida di aeriforme a condizioni normali

$$QN_{umida} = \frac{P_{amb} \cdot Q_{umida}}{1013,25 \cdot (T_{torre} + 273,15)} \cdot 273,15 \quad (5)$$

Dove:

Q_{secca} = portata della torre - aeriforme secco (m³/h)

Q_{umida} = portata della torre misurata - aeriforme umido (m³/h)

IGG/CNR-4 METHOD

P_{amb} = pressione atmosferica al momento del campionamento (mbar)

P_{H_2O} = tensione di vapore dell'acqua nel punto di campionamento (mbar)

T_{torre} = temperatura della torre nel punto di campionamento (°C)

QN_{secca} = portata della torre - aeriforme secco a condizioni normali (Nm³/h)

QN_{umida} = portata della torre - aeriforme umido a condizioni normali (Nm³/h)

8.4 ACCETTABILITA' DELLE REPLICHE

Vedi appendice A

8.5 CARATTERISTICHE PRESTAZIONALI

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 0,2 mg/Nm³;
- standard deviation sperimentale pari a 0,7 mg/Nm³ per una concentrazione media pari a 5,2 mg/Nm³.

In tabella B.1 sono riportate le misure effettuate ed i valori dell'intervallo di confidenza IC_{99%} calcolato sulla base delle misure effettuate da Arpat presso la centrale geotermoelettrica Enel Green Power di Chiusdino.

test ARPAT CGTE Chiusdino 14.02.2017	4,57
	5,72
	3,77
	5,08
	5,85
	6,03
	5,34
	5,23
sum	41,59
mean	5,20
median	5,29
experimental standard deviation (s)	0,74
CV% (s/mean*100)	14,28
number of data	8,00
IC ₉₅ (%)	23,9
IC ₉₉ (%)	35,3

Tabella B.1 – Analisi statistica per individuazione dei principali indicatori statistici e dell'Intervallo di Confidenza per accettabilità repliche.

9. RAPPORTO DI PROVA

Il rapporto di prova deve contenere almeno le informazioni seguenti:

- a) riferimento al presente metodo ;
- b) riferimento al verbale di campionamento
- c) identificazione e numero del/dei campione/i;
- d) descrizione di impianto e processo;
- e) condizioni operative dell'impianto;
- f) posizione dei punti di campionamento;
- g) numero di punti di campionamento ed identificazione della cella di campionamento;
- h) tempo di campionamento;
- i) volume/i di campionamento;
- j) tipo di assorbitori;
- k) contenuto di Idrogeno Solforato totale come concentrazione in massa;

Alcune informazioni possono essere registrate nel verbale di campionamento richiamato dal rapporto di prova.

APPENDICE A: ACCETTABILITÀ DEI DATI REPLICATI (TRE REPLICHE IN PARALLELO)

Una volta valutata l'accettabilità del singolo campione secondo la procedura evidenziata al paragrafo 5.4 del presente metodo Il metodo statistico più idoneo per l'accettazione dei tre replicati e l'individuazione di outliers è quello che si basa sull'utilizzo dell'Intervallo di Confidenza (IC) al 99% (valutato preventivamente sulla base di almeno 6 repliche) utilizzando le seguenti formule

$$IC_{99} = t_{99} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{eq. 1}$$

Dove:

- IC_{99} - intervallo di confidenza al 99% delle misure valutate su almeno 6 repliche
- t_{99} - *t di Student* ($\alpha 0,01$; n . prove)
- s - standard deviation sperimentale:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{eq. 2}$$

- x_i è la misura i-esima

- \bar{x} è la media aritmetica delle misure
- n è il numero di misure effettuate
- $IC_{99\%}$ è dato dalla seguente formula:

$$IC_{99\%} = \frac{IC_{99}}{\bar{x}} 100 \quad \text{eq. 3}$$

I risultati ottenuti dalle tre repliche effettuate in fase di campionamento devono essere valutati per la identificazione di eventuali outlier utilizzando la seguente condizione:

$$|x_i - x_{mediana}| > \frac{IC_{99\%}}{100} * x_{mediana} \quad \text{eq. 4}$$

Che può essere scritto nella forma:

$$x_{mediana} - \frac{IC_{99\%}}{100} * x_{mediana} < x_i < x_{mediana} + \frac{IC_{99\%}}{100} * x_{mediana} \quad \text{eq. 4 bis}$$

Dove:

$x_{mediana}$ è la mediana dei tre replicati.

$IC_{99\%}$ è definito secondo l'equazione 3

x_i Rappresenta la i-esima lettura

Secondo i criteri di selezione dei campioni ritenuti accettabili secondo quanto riportato sopra e al paragrafo 5.4 si possono verificare i seguenti casi:

Alla luce dei dati ottenuti l'equazione (4) diventa:

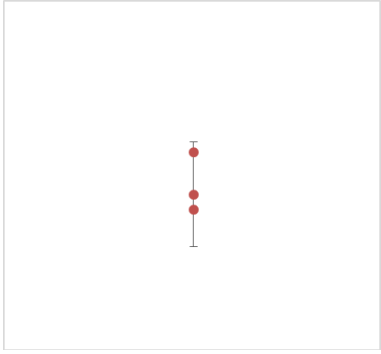
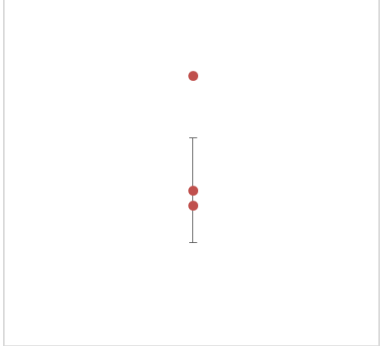
$$|x_i - x_{mediana}| < 0,559 * x_{mediana} \quad \text{condizione di accettabilità per i dati}$$

Questa rappresenta la condizione di accettabilità per i valori ottenuti in campo.

NdR: è stata considerata la mediana e non la media in quanto la mediana è un parametro statisticamente più robusto, inoltre se fosse stata utilizzata la media, avrebbe potuto verificarsi la combinazione per cui nessuno dei tre campionamenti sarebbe risultato accettabile, invalidando di fatto tutto il processo di campionamento.

IGG/CNR-4 METHOD

In base a quanto riportato possono verificarsi i seguenti casi:

<p>Caso 1: nessun campione scartato per ripartizione anomala dello H₂S tra gli assorbitori come specificato al par. 5.4 e nessun outlier: Il risultato (in concentrazione) si esprime come media delle tre repliche.</p>	
<p>Caso 2: un campione scartato per ripartizione anomala dello H₂S tra gli assorbitori come specificato al par. 5.4 o per la presenza di un outlier: Il risultato sarà espresso come media dei due risultati normali rimasti.</p>	
<p>Caso 3: sono presenti 2 outlier o 2 campioni scartati per ripartizione anomala dello H₂S tra gli assorbitori come specificato al par. 5.4. In questo caso il risultato sarà espresso dall'unico valore rimasto</p>	