



UNIVERSITA' DI PISA

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA
NUCLEARE E DELLA PRODUZIONE**

DIMNP 010(2007)

**INDAGINI AMBIENTALI NELLA PROVINCIA DI
AREZZO PER LA CARATTERIZZAZIONE DELLE
EMISSIONI DI POLVERI DA IMPIANTI
INDUSTRIALI**

C. Bondi*

I. Ciucci

C. Grassi

D. Sarrini*

S. Sestini

*** Dipartimento ARPAT Arezzo**

Via Diotisalvi, 2 56126 PISA PI

Tel. ++39+50 836611 - Fax ++39+50 836665

Atti del Dipartimento



UNIVERSITA' DI PISA
DIPARTIMENTO INGEGNERIA MECCANICA,
NUCLEARE E DELLA PRODUZIONE

ARPAT
AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE
AMBIENTALE DELLA TOSCANA
DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI AREZZO



INDAGINI AMBIENTALI NELLA PROVINCIA DI AREZZO PER LA CARATTERIZZAZIONE DELLE EMISSIONI DI POLVERI DA IMPIANTI INDUSTRIALI

C. BONDI
I. CIUCCI
C. GRASSI
D. SARRINI
S. SESTINI

ARPAT
UNIVERSITA' DI PISA
UNIVERSITA' DI PISA
ARPAT
UNIVERSITA' DI PISA

Lavoro svolto nell'ambito di un progetto di ricerca finanziato dalla Provincia di Arezzo

Dicembre 2007

INDICE

1. SOMMARIO	Pag.	1
2. EMISSIONI DI POLVERI FINI DA SORGENTI CONVOGLIATE	“	4
2.1 Emissioni di polveri fini	“	4
2.2 Distribuzioni granulometriche delle PM	“	20
2.3 Composizione chimico-fisica delle PM	“	33
2.4 Forma delle PM	“	42
3. L'INDAGINE AMBIENTALE SULLA PROVINCIA DI AREZZO	“	53
3.1 Scopi del lavoro	“	53
3.2 Individuazione delle industrie per il monitoraggio	“	54
3.3 Le caratteristiche degli impianti	“	54
3.3.1 <i>AISA: impianto di incenerimento rifiuti solidi urbani</i>	“	54
3.3.2 <i>CHIMET</i>	“	57
3.3.2.1 <i>Impianto di incenerimento rifiuti ospedalieri trattati (ROT), rifiuti speciali pericolosi e non pericolosi (emissione DC0002)</i>	“	59
3.3.2.2 <i>Impianto di incenerimento rifiuti speciali con recupero metalli preziosi da scarti industriali (emissione BC0006)</i>	“	60
3.3.3 <i>COLACEM: impianto di produzione clinker (cemento)</i>	“	61
4. CAMPIONAMENTI, DETERMINAZIONI GRAVIMETRICHE E ANALISI DEL PARTICOLATO	“	63
4.1 La strumentazione e le modalità utilizzate per il campionamento	“	63
4.2 Campionamenti di PTS, PM10 e PM2,5	“	70
4.2.1 <i>Stima dei tempi di campionamento</i>	“	70
4.2.2 <i>Scelta dei supporti per il campionamento</i>	“	71
4.3 Determinazioni gravimetriche	“	73
4.4 Analisi chimico-fisiche sui campioni	“	74
4.4.1 <i>Analisi chimico-fisiche al SEM-EDS</i>	“	74
4.4.2 <i>Analisi ICP-MS per elementi pesanti</i>	“	80
5. RISULTATI DEI CAMPIONAMENTI	“	83
5.1 Concentrazioni alle emissioni di PM	“	84
5.2 Rapporti PM10/PTS e PM2.5/PTS	“	88
5.3 Composizione chimica delle PM	“	89
5.4 Forma e dimensioni delle PM	“	99
5.4.1 <i>Distribuzioni granulometriche</i>	“	100
5.4.2 <i>Identificazione di parametri morfologici tipici per emissione</i>	“	102
5.4.3 <i>Composizione chimica elementare delle PM al camino</i>	“	105
6. CONSIDERAZIONI FINALI	“	110
BIBLIOGRAFIA	“	115

1. SOMMARIO

Il "Particolato" aerodisperso è costituito da particelle solide o liquide disperse nell'aria (aerosol). La definizione scientifica è "particelle totali sospese - PTS" o "materiale particolato sospeso – PM", e si riferisce alla classificazione delle PM in funzione della loro granulometria; in particolare si definisce particolato "grossolano" la frazione di particelle con diametro compreso tra 2.5 e 10 μm e particolato fine quella di particelle con diametro minore di 2.5 μm . Facendo riferimento agli effetti sulla salute umana si possono utilizzare definizioni simili ovvero chiamare polveri "inalabili" o toraciche quelle con diametro inferiore a 10 μm (PM10), in quanto capaci di penetrare tutto il tratto superiore delle vie aeree o tratto extratoracico (cavità nasali, faringe, laringe) e polveri "respirabili" quelle con diametro inferiore a 2,5 μm (PM2,5) in quanto capaci di penetrare tutto l'apparato respiratorio, tratto tracheo-bronchiale (trachea, bronchi, bronchioli, alveoli polmonari), cioè fino agli alveoli polmonari.

Le PM possono essere direttamente emesse (origine primaria) o formarsi in atmosfera (origine secondaria) attraverso la conversione di precursori gassosi¹.

Le principali sorgenti che si possono individuare sono quelle naturali come gli aerosol marini, le polveri generate dall'erosione del vento e da emissioni biogeniche di composti organici volatili, oltre all'importante contributo delle innumerevoli attività antropogeniche, in particolare dalla combustione di combustibili fossili.

Nella provincia di Arezzo, facendo riferimento ai dati pubblicati dalla Regione Toscana, le emissioni di PM10 ammontano a circa 1480 t/anno pari al 9% del totale regionale, delle quali le principali sorgenti sono rappresentate dalla combustione nell'industria dell'energia e trasformazione di fonti energetiche (4%), dagli impianti di combustione non industriali (45%), dagli impianti di combustione industriale e processi con combustione (12%), dai trasporti stradali (21%), da altre sorgenti mobili (10%) e dall'agricoltura (6%). Va osservato che, per quanto riguarda le emissioni di materiale particolato, la normativa vigente stabilisce limiti soltanto per le PTS, anche se sempre più spesso i controlli periodici effettuati da ARPAT o gli autocontrolli eseguiti dalle aziende sono estesi anche alla misura delle PM.

¹ Le sorgenti del particolato primario grossolano, in particolare, comprendono la risospensione di polveri da strade asfaltate e non, i processi di estrazione, il particolato da cantieri edili, le lavorazioni agricole e l'erosione del vento. Le particelle di origine secondaria, che si concentrano quasi esclusivamente nella frazione fine (PM2.5), sono caratterizzate principalmente da solfati e nitrati e dal significativo contributo di aerosol secondari formati da composti organici.

Nell'ambito delle azioni volte ad acquisire le informazioni per approfondire il complesso fenomeno dell'inquinamento da PM in aria ambiente, la Provincia di Arezzo ha promosso un progetto di ricerca, dal titolo: *"Indagini ambientali nella Provincia di Arezzo per la caratterizzazione di polveri da impianti industriali"* finalizzato allo studio, in particolare, di una categoria di sorgenti emissive di PM (individuata sul territorio ovvero le polveri emesse da impianti industriali). Tale progetto è stato svolto nell'ambito di una collaborazione tra il Dipartimento ARPAT di Arezzo e il Dipartimento di Ingegneria Meccanica Nucleare e della Produzione dell'Università di Pisa.

La prima fase dello studio è consistita nell'individuazione degli impianti industriali presenti sul territorio della Provincia di Arezzo che, per caratteristiche tecniche, di sorgenti emissive e di disponibilità di dati storici di emissione fossero più idonei all'effettuazione di campagne di misure. Questa fase ha permesso di individuare tre impianti di incenerimento rifiuti (AISA S.p.A., per lo smaltimento di Rifiuti Solidi Urbani e CHIMET S.p.A., emissioni DC0002 e BC0006, rispettivamente per Rifiuti Ospedalieri Trattati-Rifiuti Speciali Pericolosi/Non Pericolosi e Rifiuti Speciali per recupero metalli preziosi) ed un cementificio, forno di cottura clinker con utilizzo di CDR quale combustibile (COLACEM S.p.A.).

Su tali impianti, con la strumentazione messa a disposizione dall'ARPAT di Arezzo, nel periodo Febbraio-Maggio 2007, sono stati eseguiti i campionamenti al camino delle emissioni conformemente alle norme UNI-EN10169, UNI-EN13284-1, USEPA201A.

La successiva fase di caratterizzazione delle polveri si è espletata, oltre che nella determinazione gravimetrica degli inquinanti monitorati (effettuata presso i laboratori dell'ARPAT) necessaria per la determinazione delle concentrazioni emesse dalle sorgenti individuate, anche mediante tecniche avanzate di indagine al fine di procedere alla speciazione delle polveri raccolte sui filtri (analisi chimica elementare, morfologica e dimensionale)². Per questa fase particolare è stato impiegato, presso l'Università di Pisa un Microscopio elettronico a scansione, corredato da uno spettrometro a dispersione di energia, comunemente indicato con l'acronimo SEM-EDS e, presso i laboratori

² La misura del PM10 (espresso come concentrazione in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) quale metodo di valutazione dell'inquinamento da particolato, non distinguendo tra le dimensioni delle particelle, fornisce informazioni incomplete. Paradossalmente infatti, un elevato valore del PM10 può corrispondere alla presenza di poche particelle del tipo PM 2,5 e molte di dimensioni maggiori: una situazione sicuramente più accettabile rispetto ad un PM10 di valore inferiore con poche particelle grossolane e molte dal PM2,5. Le analisi chimiche, unitamente alle osservazioni effettuate utilizzando il microscopio elettronico a scansione, permettono così di integrare le informazioni ricavate dalle analisi gravimetriche, consentendo di "vedere" le particelle, contarle distinguendo le varie famiglie, osservarne la forma e le dimensioni e studiarne la composizione chimica elementare.

dell'ARPAT, uno spettrometro di massa con sorgente di plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-MS), che hanno permesso la determinazione della forma, dimensione e composizione chimica delle particelle insieme alla determinazione quantitativa della concentrazione alle emissioni di metalli pesanti.

I valori di concentrazione, da confrontare con i limiti delle autorizzazioni ossia le concentrazioni di PTS, valutati nell'ambito dei controlli effettuati da ARPAT per questo progetto hanno permesso di verificare il rispetto dei limiti per tutti gli impianti.

Le analisi gravimetriche hanno evidenziato che la percentuale di PM10 rispetto alle PTS è compresa tra il 40% e il 70%, mentre la frazione fine (PM2,5) rappresenta circa il 15% (relativamente ai campionamenti effettuati sull'impianto AISA).

I risultati delle analisi chimiche svolte sui campioni, per la determinazione delle concentrazioni di metalli pesanti, hanno confermato il sistematico rispetto dei limiti di legge (attestandosi la concentrazione su valori che rappresentano al massimo il 15% dei limiti), anche se mostrano che una considerevole quantità di metalli pesanti (cadmio, piombo, nichel, vanadio, zinco, antimonio, etc.) è "concentrata" nella frazione fine del particolato.

Le analisi, effettuate tramite microscopia a scansione elettronica, hanno permesso di caratterizzare dal punto di vista dimensionale, morfologico e chimico le singole particelle emesse da ognuno dei camini monitorati.

Lo studio effettuato costituisce la fase preliminare per la predisposizione di una base conoscitiva fondamentale per indirizzare eventuali campagne di misura al fine di valutare il reale contributo delle emissioni industriali alle concentrazioni misurate dalle reti di monitoraggio per la qualità dell'aria dislocate sul territorio.

In ultima analisi il rilevamento di PM10 e PM 2,5 ai camini può essere un tema molto interessante da sviluppare anche proiettato ad altre realtà industriali, sia per una caratterizzazione più precisa delle emissioni e quindi di un inventario delle emissioni più consistente, che ha come oggetto la maggiore comprensione della natura, della composizione e degli effetti delle polveri fini.

2. EMISSIONI DI POLVERI FINI DA SORGENTI CONVOGLIATE

2.1 Emissioni di polveri fini

Il "Particolato" aerodisperso è costituito da una miscela eterogenea di particelle solide o liquide disperse nell'aria (aerosol), di varie caratteristiche dimensionali, composizione chimica e origine. La definizione scientifica è "particelle totali sospese - PTS" o "materiale particolato sospeso – PM", e si riferisce alla classificazione delle PM in funzione della loro granulometria, in particolare si definisce particolato "grossolano" la frazione di particelle con diametro³ compreso tra 2.5 e 10 µm e particolato fine quella di particelle con diametro minore di 2.5 µm.

Le fonti del particolato atmosferico possono essere sia di origine *antropica* che di tipo *naturale*. Quelle di origine antropica sono riconducibili principalmente ai processi di combustione, in particolare da emissioni da traffico veicolare, utilizzo di combustibili (quali carbone, oli, legno, rifiuti, rifiuti agricoli, etc.), emissioni industriali (cementifici, fonderie, miniere, etc.), attività agricole.

Le fonti naturali sono costituite essenzialmente da aerosol marino, particelle di suolo sollevate e trasportate dal vento, aerosol biogenico, incendi boschivi, emissioni vulcaniche, etc.

Per quanto riguarda le aree urbane, le cause principali delle alte concentrazioni di polveri sono dovute in gran parte alla crescente intensità di traffico veicolare, in particolare dei motori diesel e dei ciclomotori. Una percentuale minore è legata all'usura dei pneumatici e dei corpi frenanti delle auto. Un ulteriore elemento che contribuisce alle alte concentrazioni di polveri è connesso anche al risollevarimento delle frazioni già depositate.

Le principali sorgenti di PM, naturali ed antropiche e primarie e secondarie sono riportate nelle Tabelle 2.1 e 2.2 seguenti.

Per valutare il contributo delle diverse fonti di emissione all'inquinamento di una determinata zona le sorgenti sono normalmente classificate in:

- ♦ puntuali (o convogliate);
- ♦ lineari;
- ♦ diffuse.

³ A causa della irregolarità geometrica delle particelle reali, la loro dimensione viene generalmente indicata come "diametro aerodinamico" che corrisponde al diametro di una particella sferica, di densità unitaria, che ha lo stesso comportamento aerodinamico della particella in esame

Tipo di Particolato	Sorgenti antropiche		Sorgenti naturali	
	Primario	Secondario	Primario	Secondario
Fine	Uso di combustibili fossili	Ossidazione di SO ₂	Spray marino	Ossidazione di SO ₂ e H ₂ S emessi da incendi e vulcani
	Emissioni di autoveicoli	Ossidazione di NO _x	Erosione di rocce	Ossidazione di NO _x prodotto da suolo e luce
	Polveri volatili	Emissione di NH ₃ da agricoltura e allevamento	Incendi boschivi	Emissione di NH ₃ da animali selvatici
	Usura di pneumatici e freni	Ossidazione di idrocarburi emessi dagli autoveicoli		Ossidazione di idrocarburi emessi dalla vegetazione (terpeni)
Grossolano	Polveri volatili da agricoltura	---	Erosione rocce	---
	Spargimento di sale		Spray marino	
	Usura asfalto		Frammenti di piante ed insetti	

Tab. 2.1- Sorgenti del particolato atmosferico (IAR, 2002)

Caratteristiche	ORIGINE	
	Naturale	Antropica
Caratteristiche fisiche	Dimensioni grosse forme irregolari	Dimensioni piccole (fino a 0,1 µm) Forme regolari (sferiche)
Caratteristiche chimiche	Sali carbonatici Ossidi di ferro e di Alluminio Composti di silice Minerali che costituiscono la litosfera	Solfati Nitrati Composti organici del piombo Idrocarburi
Metodi di produzione	Erosione Spray marino Evaporazione del mare Trasporto eolico	Edilizia Agricoltura -fertilizzanti -anticrittogamici Opere civili -operazioni di scavo -trasporto Industria -processi non confinati -macinazione -miscelazione -manipolazione Combustione -produzione energetica primaria -produzione energetica termica industriale -riscaldamento civile
Fattori condizionanti	Tipo di suolo Vegetazione Umidità Meteorologia	Combustibile Processo di carburazione Sistemi di abbattimento Meteorologia

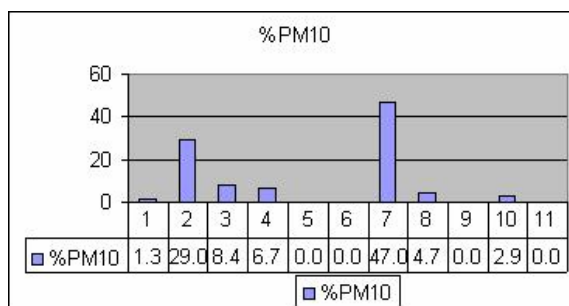
Tab. 2.2 - Sorgenti naturali ed antropiche di PM₁₀ (Marconi A., 2003)

La differenza principale tra le tre tipologie sta nella classificazione adottata per costruire la base di dati infatti, come sorgenti puntuali sono classificate le sorgenti convogliate di grandi dimensioni /1/ di cui si possono individuare tutte le caratteristiche geometriche e fisiche; come sorgenti lineari sono catalogate le principali arterie viarie a livello regionale ed in fine tutte le altre sorgenti, che non è stato possibile catalogare direttamente, sono comprese nella categoria diffuse.

La valutazione della quantità di inquinanti emessi dalle sorgenti può derivare da misure dirette (generalmente per le sorgenti puntuali) o da stime attraverso l'utilizzo di fattori di emissione (per le sorgenti lineari e diffuse).

Va precisato che l'**Inventario Regionale delle Sorgenti Emissive (IRSE)** /1/, i cui dati sono stati presi a riferimento nel presente lavoro, suddivide le sorgenti puntuali in base al tasso di emissione di 25 t/anno: quelle che lo superano sono assegnate al gruppo delle sorgenti puntuali e le altre a quello delle sorgenti diffuse. Dei vari tipi di sorgenti lineari sopra ricordati, l'IRSE considera le strade urbane e extraurbane appartenenti alle sorgenti diffuse.

La Figura 2.1 rappresenta il contributo percentuale dei diversi macrosettori all'inquinamento di PM10 a livello regionale; si osservi in particolare il grande contributo fornito dal riscaldamento domestico e dal macrosettore trasporti stradali, 29% e 47% rispettivamente.



Sigla	Macrosettore
1	Centrali Elettriche Pubbliche, Cogenerazione, Teleriscaldamento
2	Combustione - Terziario ed Agricoltura
3	Combustione - Industria
4	Processi Produttivi
5	Estrazione, distribuzione combustibili fossili
6	Uso di solventi
7	Trasporti Stradali
8	Altre Sorgenti Mobili
9	Trattamento e Smaltimento Rifiuti
10	Agricoltura
11	Natura

Fig. 2.1 - Emissioni di PM10 a livello regionale suddivise per macrosettore di attività

La Tabella 2.3 riporta, sempre su scala regionale, il contributo dei diversi tipi di sorgenti (puntuali, lineari, diffuse) all'inquinamento causato dalle polveri sottili.

	PM10	
	(t/anno)	%
Diffuse	15950	66.6
Lineari	6082	25.4
Puntuali	1919	8
Totale	23951	100

Tab. 2.3 - Emissioni regionali in base alle diverse tipologie di sorgenti

La Tabella 2.4 e la Figura 2.2 riportano, per la provincia di Arezzo le emissioni totali e la distribuzione percentuale dei vari tipi di sorgenti.

Si osservi come la categoria delle sorgenti diffuse è quella che contribuisce maggiormente alle emissioni totali (per il 67,2%), seguita da quelle delle sorgenti lineari (31,4%) e infine quelle puntuali (per il restante 1,4%).

	PM10			
	Diffuse	Puntuali	Lineari	Tot
Emissioni (t/anno)	2353.6	48.3	1099.3	3501.2
%	67,2	1,4	31,4	100

Tab. 2.4 - Emissioni annuali totali provinciali delle varie tipologie di sorgenti /1/

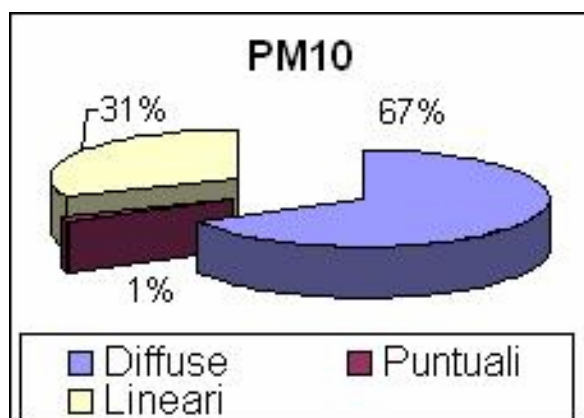


Fig. 2.2 - Distribuzione percentuale delle emissioni totali provinciali dei vari tipi di sorgenti /1/

Le Tabelle 2.5 e 2.6 riportano, per la Provincia di Arezzo, le emissioni di polveri fini sospese rispettivamente per le sorgenti diffuse e puntuali, suddivise per macrosettore di appartenenza. Nello specifico il settore combustione nel terziario e agricoltura è quello che fornisce il maggior contributo alle emissioni diffuse, seguito da quello dei trasporti stradali (anche questi forniscono un apporto importante). Per quanto riguarda le sorgenti puntuali

è invece il settore di combustione nell'industria quello che produce più PM10, mentre il settore "Trattamento e Smaltimento Rifiuti", di cui fanno parte gli impianti oggetto dello studio ⁴, contribuisce per un totale di 4.6 t, equivalente al 9.5% delle emissioni puntuali provinciali.

Macrosettore	(t)
Centrali Elettriche Pubbliche , Cogenerazione, Teleriscaldamento	0,0
Combustione - Terziario ed Agricoltura	1.478,2
Combustione - Industria	20,6
Processi Produttivi	138,7
Trasporti Stradali	475,6
Altre Sorgenti Mobili	148,4
Agricoltura	92,2
Natura	0,0
Totale provinciale	2.354

Tab. 2.5 - Emissioni annuali diffuse provinciali di polveri fini sospese suddivise per macrosettore /1/

Macrosettore	(t)
Centrali Elettriche Pubbliche ,Cogenerazione,Teleriscaldamento	14,9
Combustione –Industria	20,8
Processi Produttivi	7,7
Uso di solventi	0,3
Trattamento e Smaltimento Rifiuti	4,6
Totale provinciale	48,3

Tab. 2.6 - Emissioni annuali puntuali provinciali di polveri fini sospese suddivise per macrosettore /1/

Passando al livello comunale la Figura 2.3 e la Tabella 2.7 riportano le emissioni dell'inquinante PM10 relative ad alcuni Comuni, in relazione alle emissioni totali provinciali. Si notano in particolare i Comuni di Arezzo, Civitella in Val di Chiana e Terranuova Bracciolini a cui competono rispettivamente l'11%, il 10% e l'8% delle emissioni totali di PM10.

Le emissioni totali per i tutti i Comuni della Provincia sono riportati nella Tabella 2.8, nella stessa Tabella vengono anche indicate le emissioni comunali di PM10 suddivise per tipologia di sorgente (puntuali, lineari e diffuse).

Si noti in particolare la grande incidenza delle sorgenti lineari e soprattutto di quelle diffuse per quasi tutti i Comuni della Provincia.

⁴ L'indagine è stata svolta su tre impianti di termodistruzione rifiuti e su un cementificio con utilizzo di CDR quale combustibile.

Comune	PM ₁₀	
	Totale (t/anno)	% del totale provinciale
Arezzo	381	10,9
Bucine	69	2,0
Castel Focognano	70	2,0
Cavriglia	63	1,8
Civitella in Val di Chiana	339	9,7
Cortona	271	7,7
Lucignano	198	5,6
Monte San Savino	192	5,5
Montevarchi	74	2,1
San Giovanni Valdarno	179	5,1
Terranova Bracciolini	288	8,2
Altri comuni	1377	39,3
Totale provinciale	3501	100,0

Tab. 2.7 - Emissioni annuali comunali /1/

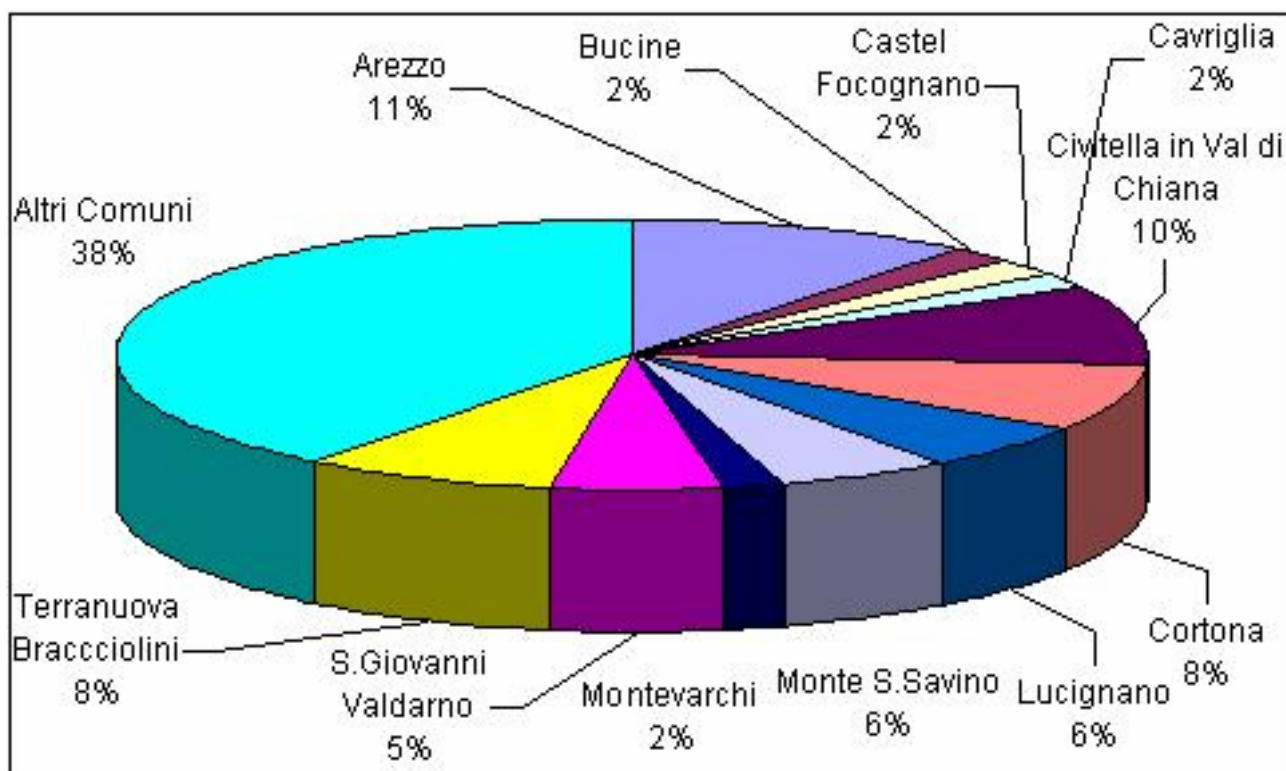


Fig. 2.3 - Distribuzione percentuali del contributo di alcuni Comuni alle emissioni

Provincia di AREZZO	PM10 (t)	% sul totale provinciale	% sul totale regionale	Diffuse (t)	Puntuali (t)	Lineari (t)	Totale (t)
Anghiari	63			63,1			63,1
Arezzo	381			345,2		36,2	381,4
Badia Tedalda	39	1		38,5			38,5
Bibbiena	107	3		106,8			106,8
Bucine	69	2		69,0			69,0
Capolona	29	1		29,5			29,5
Caprese Michelangelo	38	1		37,9			37,9
Castel Focognano	70	2		45,5	24,6		70,2
Castelfranco di Sopra	18	1		18,0			18,0
Castel San Niccolò	44	1		43,6			43,6
Castiglion Fibocchi	10	0		9,9			9,9
Castiglion Fiorentino	104	3		103,7	0,3		104,0
Cavriglia	63	2		60,5	2,1		62,6
Chitignano	16	0		16,1			16,1
Chiusi della Verna	42	1		42,1			42,1
Civitella in Valdichiana	339	10	1	58,3	5,5	274,9	338,7
Cortona	271	8	1	270,6			270,6
Foiano della Chiana	104	3		61,9		42,0	103,9
Laterina	79	2	0	25,3		53,4	78,7
Loro Ciuffenna	38	1		37,6			37,6
Lucignano	198	6	1	36,8		161,0	197,8
Marciano della Chiana	30	1		20,8		9,7	30,4
Montemignaio	13			13,0			13,0
Monterchi	32	1		31,8			31,8
Monte San Savino	192	5	1	65,5		126,9	192,5
Montevarchi	74	2		74,0			74,0
Ortignano Raggiolo	18	1		18,2			18,2
Pergine Valdarno	113	3		18,0		94,6	112,6
Pian di Sco	27	1		27,0			27,0
Pieve Santo Stefano	62	2		62,0			62,0
Poppi	73	2		72,8			72,8
Pratovecchio	50	1		49,8			49,8
S. Giovanni V.	179	5	1	82,2	3,0	94,0	179,3
Sansepolcro	79	2		79,5			79,5
Sestino	36	1		36,5			36,5
Stia	38	1		37,6			37,6
Subbiano	44	1		44,2			44,2
Talla	32	1		31,7			31,7
Terranuova Bracciolini	288	8	1	69,0	12,9	206,5	288,4
Totale Provincia Arezzo	3.501	100	15	2.354	48	1.099	3.501

Tab. 2.8 - Emissioni annuali totali suddivise per Comune

Le indagini svolte nell'ambito del presente progetto di ricerca sono state eseguite su impianti industriali di incenerimento di rifiuti pertanto, per avere una base significativa di

confronto, si ritiene opportuno riportare alcuni dati di letteratura inerenti allo studio delle emissioni di PM da questa tipologia di impianti.

Negli impianti di incenerimento di rifiuti /2,3/ la quantità di particolato emesso a camino dipende dalle caratteristiche del rifiuto, dalla tecnologia utilizzata nell'impianto di combustione e dalle condizioni operative del combustore stesso. In generale in condizioni di buona combustione ⁵ le emissioni di PM sono contenute. Le ceneri volatili solide, formate dai costituenti incombusti inorganici e rilasciate nel flusso gassoso, vengono in seguito catturate dai sistemi di abbattimento, impedendo il loro trasferimento in atmosfera.

Gli acidi gassosi, i metalli e i composti organici sono assorbiti generalmente all'interno di particelle di dimensioni inferiori (PM10).

La concentrazione del materiale particolato all'ingresso dei sistemi di abbattimento dipende da diverse variabili. Ad esempio operare in condizioni di eccesso-difetto di ossigeno influenza la quantità di polveri formatesi e quindi la loro concentrazione all'imbocco dei sistemi di controllo. Analogamente le caratteristiche del rifiuto e le modalità di alimentazione influenzano la quantità di particolato nel flusso gassoso. Ad esempio gli impianti di incenerimento che bruciano RDF generalmente sono caratterizzati da una maggiore quantità di PM trasportata dalla fornace, proprio a causa del sistema di alimentazione comunemente utilizzato; tuttavia le emissioni controllate di particolato da unità che utilizzano questo tipo di combustibile, non variano sostanzialmente dalle altre tipologie di inceneritori data la forte dipendenza della quantità emessa in atmosfera dall'efficienza dei sistemi di abbattimento. L'ingresso di PM nel flusso gassoso dei prodotti di combustione dipende inoltre dalla velocità del gas nella camera di combustione primaria.

Per la tutela sanitaria delle persone, oltre alla concentrazione del particolato, è importante conoscere l'interazione tra le particelle fini e i metalli pesanti con esse associati.

Pertanto il controllo delle emissioni di metalli in atmosfera consiste nella limitazione della volatilizzazione delle parti metalliche nei rifiuti di alimento e nell'utilizzo di sistemi di abbattimento di particolato che presentino alte efficienze per la le particelle fini ⁶. Per

⁵ La "qualità" della combustione dipende dal tempo di permanenza, dalla temperatura e dalla turbolenza (fattori che influenzano una buona miscelazione aria-combustibile). Aumentando il tempo di permanenza le dimensioni delle particelle e la massa totale di particolato tendono a diminuire; discorso analogo per elevate temperature. Infatti all'aumentare della temperatura aumenta il rateo di ossidazione, trasformando il materiale combustibile in prodotti gassosi.

⁶ I filtri a maniche sono caratterizzati da bassi livelli di emissioni di metalli in atmosfera; ciò è dovuto proprio alla capacità di questi sistemi nel fermare le particelle fini. Generalmente i sistemi di abbattimento di

l'abbattimento dei metalli pesanti, i diversi sistemi di controllo degli inquinanti presentano, infatti, un'efficienza diversa⁷. Ad esempio, per i metalli aventi una bassa temperatura di condensazione, è molto probabile che, condensando in particolato, gli stessi siano rimossi dai sistemi di abbattimento delle polveri⁸; la rimozione dell'Hg attraverso tali sistemi di abbattimento è invece variabile e dipende, oltre che dalla temperatura, anche dal livello di carbone presente nelle ceneri volatili⁹. Nei loro studi sui metalli pesanti, Dhargalkar e Goldbach¹⁰ indicano concentrazioni nelle emissioni (con sistemi di abbattimento a filtri) variabili da valori inferiori a 0.0004 mg/Nm³ (12% CO₂) per As, Be e Se, fino a circa 0.3 mg/Nm³ per il Ni; per l'Hg l'efficienza di rimozione è di circa il 30%, con livelli di emissione dell'ordine di 0.2 mg/Nm³. Gli stessi autori additano la temperatura dell'effluente gassoso e le dimensioni del particolato come i fattori principali che influenzano la rimozione e l'emissione di metalli pesanti dal flusso gassoso.

Di seguito si riporta una Tabella tratta da /2/ in cui sono indicati i valori medi di concentrazione di PM (particolato totale) e di metalli pesanti presenti nelle emissioni di diverse tipologie di impianti di incenerimento di rifiuti in funzione dei diversi sistemi di abbattimento. Da notare che i valori indicati dalla guida US-EPA, riferiti ad impianti dei primi anni '90, sono notevolmente più elevati rispetto a quelli delle emissioni degli inceneritori attuali.

Combustor Type	Control Technologya	Pollutant	Concentration (mg/dscm)
MB/WW	U	PM	3430
MB/WW	SD/FF	PM	7.74
MB/WW	SD/ESP	PM	8.72
MB/WW	ESP	PM	22
MB/WW	DSI/FF	PM	12.9
MB/RC	SD/FF	PM	7.46
MB/RC	ESP	PM	49.2

particolato, tranne che per il Hg che lascia l'inceneritore in forma di vapore, funzionano anche come sistemi di controllo dei metalli.

⁷ Le informazioni sulle emissioni elencate nella guida US-EPA AP-42 indicano che, eccetto per il mercurio, l'efficienza di rimozione di metalli pesanti, per i diversi sistemi di abbattimento, sono inferiori al 90% (F. Hasselriss, A. Licata, Analysis for heavy metal emission data from municipal waste combustion, J. Hazard. Mater. 47 (1996) 77–102).

⁸ Ad eccezione del Hg, la maggior parte dei metalli hanno temperature di condensazione superiori a 300°C; poiché i comuni sistemi di abbattimento operano generalmente a temperature molto inferiori, la maggior parte dei metalli presenti nel flusso gassoso condensa e viene quindi fermato dai sistemi di controllo di particolato.

⁹ Un alto livello di carbone nelle ceneri volatili può aumentare l'assorbimento di Hg nel particolato rimosso dai sistemi di controllo delle polveri.

¹⁰ P.H. Dhargalkar, K. Goldbach, Control of heavy metal emissions from waste incinerator, in: J.M. Pacyna, B. Ottar (Eds.), Control and Fate of Atmospheric Trace Metals, 1989, pp. 33–45.

Combustor Type	Control Technologya	Pollutant	Concentration (mg/dscm)
MB/RC	DSI/FF	PM	41.3
MB/REF	U	PM	1870
MB/REF	ESP	PM	18
MB/REF	DSI/ESP	PM	7.32
RDF	U	PM	7070
RDF	SD/FF	PM	13.5
RDF	ESP	PM	105
MOD/EA	U	PM	1950
MOD/EA	ESP	PM	38.8
MOD/EA	DSI/FF	PM	30.9
MOD/SA	U	PM	426
MOD/SA	ESP	PM	43.1
MB/WW	U	As	654
MB/WW	U	Cd	1330
MB/WW	U	Cr	1320
MB/WW	U	Hg	628
MB/WW	U	Ni	1190
MB/WW	U	Pb	25100
MB/WW	SD/FF	As	0.635
MB/WW	SD/FF	Cd	3.75
MB/WW	SD/FF	Cr	3.72
MB/WW	SD/FF	Hg	308
MB/WW	SD/FF	Ni	7.93
MB/WW	SD/FF	Pb	35.2
MB/WW	SD/ESP	As	1.69
MB/WW	SD/ESP	Cd	9.31
MB/WW	SD/ESP	Cr	32.2
MB/WW	SD/ESP	Hg	405
MB/WW	SD/ESP	Ni	33.5
MB/WW	SD/ESP	Pb	114
MB/WW	ESP	As	3.54
MB/WW	ESP	Cd	98.7
MB/WW	ESP	Cr	13.5
MB/WW	ESP	Hg	733
MB/WW	ESP	Ni	3.74
MB/WW	ESP	Pb	385
MB/WW	DSI/FF	As	1.6
MB/WW	DSI/FF	Cd	3.7
MB/WW	DSI/FF	Cr	41
MB/WW	DSI/FF	Hg	461
MB/WW	DSI/FF	Ni	11.8
MB/WW	DSI/FF	Pb	42.8
MB/WW	U	As	654
MB/WW	U	Cd	1330
MB/WW	U	Cr	1320
MB/WW	U	Hg	628
MB/WW	U	Ni	1190
MB/WW	U	Pb	25100
MB/WW	SD/FF	As	0.635
MB/WW	SD/FF	Cd	3.75
MB/WW	SD/FF	Cr	3.72
MB/WW	SD/FF	Hg	308
MB/WW	SD/FF	Ni	7.93
MB/WW	SD/FF	Pb	35.2
MB/WW	SD/ESP	As	1.69
MB/WW	SD/ESP	Cd	9.31
MB/WW	SD/ESP	Cr	32.2
MB/WW	SD/ESP	Hg	405
MB/WW	SD/ESP	Ni	33.5
MB/WW	SD/ESP	Pb	114
MB/WW	ESP	As	3.54
MB/WW	ESP	Cd	98.7

Combustor Type	Control Technologya	Pollutant	Concentration (mg/dscm)
MB/WW	ESP	Cr	13.5
MB/WW	ESP	Hg	733
MB/WW	ESP	Ni	3.74
MB/WW	ESP	Pb	385
MB/WW	DSI/FF	As	1.6
MB/WW	DSI/FF	Cd	3.7
MB/WW	DSI/FF	Cr	41
MB/WW	DSI/FF	Hg	461
MB/WW	DSI/FF	Ni	11.8
MB/WW	DSI/FF	Pb	42.8
MB/RC	U	As	422
MB/RC	U	Cr	1040
MB/RC	SD/FF	As	0.415
MB/RC	SD/FF	Cd	1.23
MB/RC	SD/FF	Hg	78.6
MB/RC	SD/FF	Ni	3.34
MB/RC	SD/FF	Pb	14.1
MB/RC	DSI/FF	As	0.134
MB/RC	DSI/FF	Cd	3
MB/RC	DSI/FF	Cr	7.38
MB/RC	DSI/FF	Hg	84.7
MB/RC	DSI/FF	Ni	9.34
MB/RC	DSI/FF	Pb	44
MB/REF	U	As	220
MB/REF	U	Cd	1410
MB/REF	U	Cr	173
MB/REF	U	Hg	923
MB/REF	U	Ni	93
MB/REF	U	Pb	31900
MB/REF	ESP	As	2.73
MB/REF	ESP	Cd	24.5
MB/REF	ESP	Cr	5.95
MB/REF	ESP	Hg	1080
MB/REF	ESP	Ni	4.19
MB/REF	ESP	Pb	545
MB/REF	DSI/ESP	As	2
MB/REF	DSI/ESP	Cd	11
MB/REF	DSI/ESP	Cr	3.83
MB/REF	DSI/ESP	Hg	491
MB/REF	DSI/ESP	Ni	4
MB/REF	DSI/ESP	Pb	360
RDF	U	Cd	888
RDF	U	Cr	1420
RDF	U	Hg	621
RDF	U	Ni	443
RDF	U	Pb	20400
RDF	U	As	603
RDF	SD/FF	As	6.5
RDF	SD/FF	Cd	6.25
RDF	SD/FF	Cr	4.14
RDF	SD/FF	Hg	29.6
RDF	SD/FF	Pb	105
RDF	SD/ESP	As	1.1
RDF	SD/ESP	Cd	8.5
RDF	SD/ESP	Cr	11.1
RDF	SD/ESP	Hg	42.6
RDF	SD/ESP	Ni	19.6
RDF	ESP	Pb	183
MOD/EA	ESP	As	0.992
MOD/EA	ESP	Cr	23.7
MOD/EA	ESP	Hg	248
MOD/EA	ESP	Ni	43.9

Combustor Type	Control Technologya	Pollutant	Concentration (mg/dscm)
MOD/EA	ESP	Pb	150
MOD/EA	DSI/FF	As	2.1
MOD/EA	DSI/FF	Cd	2
MOD/EA	DSI/FF	Cr	26
MOD/EA	DSI/FF	Ni	32
MOD/EA	DSI/FF	Pb	18
MOD/SA	U	As	83
MOD/SA	U	Cd	299
MOD/SA	U	Cr	410
MOD/SA	U	Hg	130
MOD/SA	U	Ni	685
MOD/SA	ESP	As	13
MOD/SA	ESP	Ni	125
MOD/SA	ESP	Cd	57
MOD/SA	ESP	Cr	76.5
MOD/SA	ESP	Hg	2060
MOD/SA	ESP	Pb	350

- MB/WW = Mass Burn/Waterwall.
MB/RC = Mass Burn/Rotary Waterwall Combustor
MB/REF = Mass Burn/Refractory Wall
RDF = Refuse-Derived Fuel
MOD/EA= Modular Excess Air
MOD/SA = Modular Starved Air.
- U = Uncontrolled (prior to pollution control equipment).
SD/FF = Spray Dryer/Fabric Filter.
SD/ESP = Spray Dryer/Electrostatic Precipitator.
ESP = Electrostatic Precipitator.
DSI/FF = Duct Sorbent Injection/Fabric Filter.
NA = Not Applicable. Control of CO and NOx is not tied to traditional acid gas/PM control devices; therefore, the pollution control device is not specified.
- All concentrations are corrected to 7 % O₂ on a dry basis.
- ND = Non-detect. Detection limits were not given. Considered zero when calculating averages.
- Results were less than the detection limit; therefore, the detection limit is shown and is used in calculating averages, unless otherwise noted.
- Average does not include detection limit value since other substantially lower data runs were available.
- Detection limit value not included in total SD/FF average since the detection limit is much higher than other detectable data.
- dscm=dry standard cubic meter

Tab. 2.9 - Concentrazione medie di PM e di metalli pesanti emessi da impianti di incenerimento /2/

Sulla base dei valori sopra riportati l'US-EPA ha calcolato dei fattori di emissione che permettono di stimare la quantità dei diversi inquinanti emessi dagli impianti di incenerimento di rifiuti, considerando vari sistemi di abbattimento.

In relazione all'affidabilità e alla disponibilità delle misure sperimentali, i fattori di emissione sono stati quindi classificati in 6 categorie (indicate con lettere alfabetiche dalla A - valori eccellenti - alla E - fattori fortemente imprecisi - e NA, non applicabili). Esempi di fattori di emissione sono riportati nelle Tabelle seguenti; i valori della Tabella si riferiscono alle emissioni inquinanti di impianti di incenerimento di RSU; nella seconda Tabella sono riportati i fattori di emissione di PM da vari impianti di incenerimento in funzione dei vari sistemi di abbattimento degli inquinanti; nella terza Tabella sono infine indicati i valori di fattori di emissione di PM per impianti di incenerimento rifiuti sanitari.

PARTICULATE MATTER, METALS, AND ACID GAS EMISSION FACTORS FOR MASS BURN AND MODULAR EXCESS AIR COMBUSTORS ^{a,b}												
	Uncontrolled		ESP ^c		DSI/ESP ^d		SD/ESP ^e		DSI/FF ^f		SD/FF ^g	
Pollutant	kg/Mg	EFR	kg/Mg	EFR	kg/Mg	EFR	kg/Mg	EFR	kg/Mg	EFR	kg/Mg	EFR
PM ^h	1.26 E+01	A	1.05 E-01	A	2.95 E-02	E	3.52 E-02	A	8.95 E-02	A	3.11 E-02	A
As ^j	2.14 E-03	A	1.09 E-05	A	ND ^k	E	6.85 E-06	A	5.15 E-06	C	2.12 E-05	A
Cd ^j	5.45 E-03	A	3.23 E-04	B	4.44 E-05	E	3.76 E-06	A	1.17 E-05	C	1.36 E-05	A
Cr ^j	4.49 E-03	A	5.65 E-05	B	1.55 E-05	E	1.30 E-04	A	1.00 E-04	C	1.50 E-05	A
Hg ^j	2.8 E-03	A	2.8 E-03	A	1.98 E-03	E	1.63 E-03	A	1.10 E-03	C	1.10 E-03	A
Ni ^j	3.93 E-03	A	5.60 E-05	B	1.61 E-03	E	1.35 E-04	A	7.15 E-05	C	2.58 E-05	A
Pb ^j	1.07 E-01	A	1.50 E-03	A	1.45 E-03	E	4.58 E-04	A	1.49 E-04	C	1.31 E-04	A
SO ₂	1.73 E+00	A	ND	NA	4.76 E-01	C	3.27 E-01 ^m	A	7.15 E-01	C	2.77 E-01 ^m	A
HCl ^j	3.20 E+00	A	ND	NA	1.39 E-01	C	7.90 E-02 ^m	A	3.19 E-01	C	1.06 E-01 ^m	A

a All factors in kg/Mg refuse combusted. Emission factors were calculated from concentrations using an F-factor of 0.26 dscm/joule (J) and a heating value of 10,466 J/g. Other heating values can be substituted by multiplying the emission factor by the new heating value and dividing by 10,466 J/g. Source Classification Codes 5-01-001-04, 5-01-001-05, 5-01-001-06, 5-01-001-07, 5-03-001-11, 5-03-001-12, 5-03-001-13, 5-03-001-15. ND = no data. NA = not applicable.

b Emission factors should be used for estimating long-term, not short-term, emission levels. This particularly applies to pollutants measured with a continuous emission monitoring system (e. g., SO₂).

c ESP = Electrostatic Precipitator

d DSI/ESP = Duct Sorbent Injection/Electrostatic Precipitator

e SD/ESP = Spray Dryer/Electrostatic Precipitator

f DSI/FF = Duct Sorbent Injection/Fabric Filter

g SD/FF = Spray Dryer/Fabric Filter

h PM = Filterable particulate matter, as measured with EPA Reference Method 5.

j Hazardous air pollutants listed in the *Clean Air Act*.

k No data available at levels greater than detection limits.

m Acid gas emissions from SD/ESP- and SD/FF-equipped MWCs are essentially the same. Any differences are due to scatter in the data.

Emission factor rating (EFR) : the emission factors developed and presented in the emission factor tables are ranked. The quality ranking ranges from A (best) to E (worst). The emission factor ratings are applied as follows:

- Excellent. Developed only from A-rated source test data taken from many randomly chosen facilities in the industry population. The source category is specific enough to minimize variability within the source population.
- Above average. Developed only from A-rated test data from a reasonable number of facilities. Although no specific bias is evident, it is not clear if the facilities tested represent a random sample of the industries. As with the A rating, the source is specific enough to minimize variability within the source population.
- Average. Developed only from A- and B-rated test data from a reasonable number of facilities. Although no specific bias is evident, it is not clear if the facilities tested represent a random sample of the industry. As with the A rating, the source category is specific enough to minimize variability within the source population.
- Below average. The emission factor was developed only from A- and B-rated test data from a small number of facilities, and there may be reason to suspect that these facilities do not represent a random sample of the industry. There also may be evidence of variability within the source population. Any limitations on the use of the emission factor are footnoted in the emission factor table.
- Poor. The emission factor was developed from C- and or D-rated test data, and there may be reason to suspect that the facilities tested do not represent a random sample of the industry. There also may be evidence of variability within the source category population. Any limitations on the use of these factors are always clearly noted.

*Tab. 2.10 - Esempi di fattori di emissione per impianti di incenerimento rifiuti
(Tratto da US-EPA, AP-42, Vol.I, CH 2.1 Refuse Combustion, May 1993)*

Combustor Type	Control Technology	Pollutant	Concentration (mg/dscm)	Emission Factor (lb/ton) ^{d,e,f}
MB/WW	U	PM	3.13E+03	2.52E+01
MB/WW	SD/FF	PM	7.70E+00	6.20E-02
MB/WW	SD/ESP	PM	8.72E+00	7.03E-02
MB/WW	ESP	PM	2.61E+01	2.10E-01
MB/WW	DSI/FF	PM	2.22E+01	1.79E-01
MB/RC	SD/FF	PM	7.70E+00	6.20E-02
MB/RC	ESP	PM	2.61E+01	2.10E-01
MB/RC	DSI/FF	PM	2.22E+01	1.79E-01
MB/REF	U	PM	3.13E+03	2.52E+01
MB/REF	ESP	PM	2.61E+01	2.10E-01
MB/REF	DSI/ESP	PM	7.32E+00	5.90E-02
RDF	U	PM	7.07E+03	6.96E+01
RDF	SD/FF	PM	1.35E+01	1.33E-01
RDF	SD/ESP	PM	9.80E+00	9.65E-02
RDF	ESP	PM	1.05E+02	1.04E+00
MOD/EA	U	PM	3.13E+03	2.52E+01
MOD/EA	ESP	PM	2.61E+01	2.10E-01
MOD/EA	DSI/FF	PM	2.22E+01	1.79E-01
MOD/SA	U	PM	4.26E+02	3.43E+00
MOD/SA	ESP	PM	4.31E+01	3.48E-01

- U = Uncontrolled (prior to pollution control equipment).
ESP = Electrostatic Precipitator

DSI/ESP = Duct Sorbent Injection/Electrostatic Precipitator

NA = Not Applicable. Control of CO and NO_x is not tied to traditional acid gas/PM control devices; therefore, the pollution control device is not specified.

- PM levels are for total particulate

- All concentrations are corrected to 7 percent O₂ on a dry basis.

- Level measured was below detection limit (based on one data point). Detection limit is shown.

- Emission factors were calculated using an F-factor of 9570 Btu/lb and a heating value of 4500 Btu/lb.

-Other heating values can be substituted by multiplying the emission factor by the new heating value and dividing by 4500 Btu/lb.

-Emission factors should be used for estimating long-term, not short-term, emission levels.

This particularly applies to pollutants measured with a continuous emission monitoring system.

-Emission factors are based on data from mass burn combustors and MOD/EA combustors.

Tab. 2.11 - Esempi di fattori di emissione di PM per diversi impianti di incenerimento rifiuti (Tratto da US-EPA, Emission Factor Documentation For AP-42 Section 2.1, Refuse Combustion, May 1993)

Control Level ^b	Total Particulate Matter		
	lb/ton	kg/Mg	EMISSION FACTOR RATING
Uncontrolled	4.67 E+00	2.33 E+00	B
Low Energy Scrubber/FF	9.09 E-01	4.55 E-01	E
Medium Energy Scrubber/FF	1.61 E-01	8.03 E-02	E
FF	1.75 E-01	8.76 E-02	E
Low Energy Scrubber	2.90 E+00	1.45 E+00	E
High Energy Scrubber	1.48 E+00	7.41 E-01	E
DSI/FF	3.37 E-01	1.69 E-01	E
DSI/Carbon Injection/FF	7.23 E-02	3.61 E-02	E
DSI/FF/Scrubber	2.68 E+00	1.34 E+00	E
DSI/ESP	7.34 E-01	3.67 E-01	E

b FF = Fabric Filter; DSI = Dry Sorbent Injection; ESP = Electrostatic Precipitator

Tab. 2.12 - Esempi di fattori di emissione di PM per impianti di incenerimento rifiuti sanitari /3/

Riferendosi all'inventario nazionale italiano, nella Tabella seguente sono infine riportati i fattori di emissione per il PM10 calcolati da ENEA per il macrosettore "Trattamento e Smaltimento Rifiuti". I valori, complessivamente in accordo con quelli riportati da US-EPA, si riferiscono all'incenerimento di rifiuti solidi urbani, speciali e ospedalieri. Analogamente la Tabella 2.14 riporta invece i fattori di emissione per metalli pesanti riferiti all'attività di incenerimento di rifiuti solidi urbani.

MACROSETTORE	Trattamento e smaltimento rifiuti	Trattamento e smaltimento rifiuti	Trattamento e smaltimento rifiuti
SETTORE	Incenerimento di rifiuti solidi	Incenerimento di rifiuti solidi	Incenerimento di rifiuti solidi
ATTIVITA'	Incenerimento di rifiuti solidi urbani	Incenerimento di rifiuti industriali (eccetto torce)	Incenerimento di rifiuti ospedalieri
CODICE SNAP ¹¹	90201	90202	90207
INQUINANTE	Particolato fine (PM10)	Particolato fine (PM10)	Particolato fine
COMBUSTIBILE	non previsto	non previsto	non previsto
ALTRE SPECIFICHE	non presente	non presente	non presente
FATTORE DI EMISSIONE	46 g/t	240 g/t	25.68 g/t
INDICATORE	Quantità trattata	Quantità trattata	
FONTE	ENEA (Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente) ENEA (c.p.)	ENEA (Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente) ENEA (c.p.)	ENEA (Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente)

Tab. 2.13 - Esempi di fattori di emissione di PM per impianti di incenerimento rifiuti in Italia
(tratto da <http://www.inventaria.sinanet.apat.it>)

MACROSETTORE	SETTORE	ATTIVITA'	CODICE SNAP	INQUINANTE	FATTORE DI EMISSIONE (g/t)	FONTE
Trattamento e smaltimento rifiuti	Incenerimento di rifiuti solidi	Incenerimento di rifiuti solidi urbani	90201	Arsenico	0.05	ENEA (Ente per le Nuove tecnologie)
				Cadmio	0.25	
				Cromo	0.45	
				Mercurio	0.15	
				Nichel	16.35	
				Piombo	1.35	
				Rame	1	
				Selenio	0.01	
				Zinco	0.02	

Tab. 2.14 - Esempi di fattori di emissione di metalli pesanti per impianti di incenerimento di rifiuti solidi urbani in Italia (tratto da <http://www.inventaria.sinanet.apat.it>)

¹¹ In base alla classificazione SNAP tutte le attività antropiche e naturali che possono dare origini a emissioni in atmosfera sono ripartite in undici macrosettori, a loro volta suddivisi in ulteriori due livelli, in modo tale che ad ogni singola attività risulta assegnato un codice che la identifica in modo univoco.

In letteratura si possono reperire numerosi articoli sulla natura e sulle proprietà chimico-fisiche delle polveri presenti nei residui e nelle emissioni degli impianti di incenerimento di rifiuti.

Per studiare la distribuzione granulometrica di particolato e la concentrazione di metalli pesanti sono stati effettuati campionamenti alle emissioni gassose di due inceneritori di RSU ¹² in Taiwan, attraverso una linea di campionamento (US EPA Metodo 5) dotata di impattatori in cascata (8 stadi)¹³; inoltre, per determinare ulteriori informazioni sui metalli pesanti contenuti nelle particelle, sono stati effettuati campionamenti isocinetici ¹⁴ al flusso gassoso, a monte dei sistemi di abbattimento di particolato e al camino /4/. La Tabella seguente mostra la concentrazione e l'efficienza di rimozione del PM nel flusso gassoso per i due inceneritori. I risultati sperimentali ¹⁵ indicano che la concentrazione media di materiale particolato in ingresso ai sistemi di abbattimento (APCD: Air Pollution Control Device) è dell'ordine di 2000 e 3000 mg/Nm³, mentre quella al camino è di 1,5 e 15 mg/Nm³ rispettivamente nel primo e nel secondo inceneritore¹⁶ (i valori sono calcolati con una percentuale di ossigeno del 10%).

¹² Entrambi gli inceneritori sono del tipo a griglia e sono dotati di diversi sistemi di abbattimento delle emissioni. L'inceneritore designato con MWI-A (Municipal Waste Incineration-A) è provvisto di un ciclone, di un sistema di lavaggio a secco con calce e infine di un sistema di filtri; il secondo (MWI-B) è invece dotato di un precipitatore elettrostatico, seguito da un sistema di lavaggio a umido. Entrambi gli inceneritori operano a temperature di circa 850–1050°C. Nel MWI-A la temperatura del flusso gassoso e la caduta di pressione nel sistema di filtri vengono mantenute a valori dell'ordine rispettivamente di 150°C e 200 mm H₂O; analogamente per il MWI-B la temperatura in ingresso all'elettrofiltro viene mantenuta a valori di circa 240 °C mentre la caduta di pressione è dell'ordine di 30 mm H₂O.

¹³ L'impattatore è dotato di un pre-separatore per eliminare le particelle di dimensioni superiori a 15 µm. Il principio su cui è basato il funzionamento degli impattatori in cascata è il diverso parametro di impatto degli aerosols in funzione delle dimensioni delle particelle. Creando un percorso obbligato tra una serie di piatti paralleli è infatti possibile suddividere le particelle in varie classi dimensionali. La distribuzione dimensionale del PM può essere caratterizzata da un "diametro di taglio" ; nello studio in questione sono stati individuati otto diametri di taglio (10.9, 8.2, 6.8, 4.6, 3.2, 2.0, 1.0 e 0.6 µm) corrispondenti agli otto stadi dell'impattatore.

¹⁴ I campionamenti isocinetici sono stati effettuati, su base stagionale, nell'arco di un anno e mezzo. Il tempo di campionamento del flusso gassoso all'ingresso dei sistemi di abbattimento e al camino sono di circa 20 minuti e 4 ore mentre i volumi campionati sono dell'ordine di 0.1 e 4 Nm³ rispettivamente.

¹⁵ Al termine del campionamento i filtri multistadio sono stati condizionati e pesati (bilancia modello Mettler M3, 0.01 mg di precisione) in modo da valutare la quantità di PM raccolta in ogni stadio. I campioni di particelle, suddivise nelle diverse classi dimensionali, sono state quindi sottoposte alle analisi (in conformità al metodo US EPA Method SW 8463050A) per la determinazione dei metalli pesanti. Le concentrazioni di Zn, Pb e Cu sono state misurate attraverso tecniche di spettrometria ad assorbimento atomico (Varian, Model 400 Atomic Absorption Instrument).

¹⁶ La distribuzione granulometrica di PM e dei metalli pesanti in ingresso ai sistemi di abbattimento presenta una distribuzione bimodale. La frazione fine del materiale particolato rappresenta circa il 70% del particolato totale raccolto negli otto stadi degli impattatori in cascata per entrambi gli inceneritori. I risultati delle analisi indicano che Zn, Pb, e Cu si ritrovano per circa l'80% nelle particelle fini e per il restante 20% nel particolato

L'efficienza di rimozione è del 99.93% per il primo inceneritore e del 99.52% per il secondo; la differenza è dovuta ai diversi sistemi di abbattimento, con i filtri a manica dell'inceneritore A significativamente più efficienti degli elettrofiltri dell'inceneritore B.

	MWI-A			MWI-B		
	PM at APCD inlet (mg/N m ³)	PM in stack (mg/N m ³)	Removal efficiency (%)	PM at APCD inlet (mg/N m ³)	PM in stack (mg/N m ³)	Removal efficiency (%)
Run 1	3944.2	1.47	99.96	3799.7	18.37	99.52
Run 2	1804.4	1.19	99.93	3927.9	17.99	99.54
Run 3	2232.2	1.72	99.92	2197.7	8.17	99.63
Run 4	1844.3	1.61	99.91	1982.7	10.30	99.48
Run 5	1891.4	1.38	99.93	3228.4	15.36	99.52
Run 6	2012.5	1.66	99.92	3278.7	18.66	99.43
Average	2288.2	1.51	99.93	3069.2	14.81	99.52
S.D.	825.9	0.20	0.02	810.0	4.52	0.07

Tab. 2.15 - Concentrazione ed efficienza di rimozione del materiale particolato in due inceneritori di RSU (rateo di O₂=10%) /4/

2.2 Distribuzioni granulometriche delle PM

Per la selezione e il progetto dei sistemi di abbattimento più adeguati per un determinato impianto è necessario avere informazioni riguardo alla concentrazione e alla distribuzione granulometrica delle particelle.

Le dimensioni delle particelle infatti influenzano sia il tempo di permanenza delle stesse in atmosfera che le loro proprietà fisico - chimiche.

Esistono vari modi per classificare il particolato atmosferico /5/ e tra questi i più usati sono basati su:

- distribuzione dimensionale;
- taglio;
- dosimetria.

La classificazione basata sulla dimensioni delle particelle generalmente distingue tre “modi” diversi di distribuzione (distribuzione trimodale):

1. il modo più piccolo corrisponde alle particelle di dimensioni inferiori a 0,1 µm (“modo di nucleazione”); queste particelle derivano principalmente da combustioni e trasformazione gas-particella;¹⁷
2. il modo centrale comprende le particelle di dimensioni comprese nell'intervallo 0,1-1 µm (modo di accumulazione), derivanti soprattutto da processi di coagulazione di particelle più piccole;¹⁸

grossolano; inoltre la concentrazione in massa dello Zn è maggiore di quella del Pb e quest'ultima maggiore di quella del Cu. .

¹⁷ Le particelle corrispondenti al modo di nucleazione hanno vita breve (circa 1 ora), dopodiché coagulano in particelle di maggiore diametro o diventano nuclei di condensazione per nuvole o nebbie.

3. il modo più grande corrisponde a particelle con diametro compreso tra 2 e 100 μm (particelle “coarse”), costituito essenzialmente da polveri di origine geologica.¹⁹

Una caratterizzazione meno rigorosa classifica le particelle in *frazione grossolana* (“coarse”, diametro maggiore di 2,5 μm) e *frazione fine* (“fine”, diametro inferiore a 2,5 μm).

La classificazione rispetto al taglio è basata sui sistemi di prelievo, definendo “PMx” la frazione di particelle, riferita alla massa, prelevata attraverso un sistema di separazione inerziale la cui efficienza di campionamento, per la particelle con diametro minore di x micron, è uguale al 50 %. Questa classificazione considera il PM_{2,5} come frazione fine e l'intervallo PM₁₀ - PM_{2,5} come frazione grossolana.

L'ultima classificazione, basata sulla dosimetria, considera la capacità, da parte delle particelle, di penetrare nell'apparato respiratorio e suddivide il particolato in tre classi:

1. frazione inalabile (vale a dire che penetra nelle vie respiratorie);
2. frazione toracica (è la parte che raggiunge i polmoni);
3. frazione respirabile (raggiunge gli alveoli polmonari).

In questa classificazione la frazione toracica corrisponde al PM₁₀, quella respirabile alla frazione PM_{2,5}.²⁰

Sono proprio queste ultime gli inquinanti più dannosi per la salute dell'uomo; posizionandosi direttamente sulla mucosa dell'albero respiratorio e sugli alveoli queste polveri possono causare malattie cardiovascolari e disturbi dell'apparato respiratorio, dalle semplici irritazioni alle più gravi patologie, cancro compreso²¹. E' questa frazione più fine, inoltre, che riesce a penetrare più facilmente attraverso i sistemi di filtraggio dei camini degli stabilimenti industriali. La distribuzione granulometrica delle particelle emesse in atmosfera è diversa in funzione della fonte e la composizione chimica del particolato (Vedi Tabelle 2.16 e 2.17).

¹⁸ Le particelle corrispondenti al modo di accumulazione comprendono anche quelle prodotte da reazioni chimiche in atmosfera di specie gassose, dalla condensazione di specie volatili nonché le particelle di suolo (parzialmente).

¹⁹ Questa frazione è prevalentemente insolubile e non igroscopica. Il tempo di vita delle particelle “coarse” varia da alcuni minuti ad alcune ore mentre le distanze percorse variano da 1 a 10 km.

²⁰ Le polveri con un diametro inferiore a 10 μm sono capaci di penetrare tutto il tratto superiore delle vie aeree o tratto extratoracico (cavità nasali, faringe, laringe); quelle con diametro inferiore a 2,5 μm sono invece capaci di penetrare tutto l'apparato respiratorio, cioè fino agli alveoli polmonari, nel tratto tracheobronchiale (trachea, bronchi, bronchioli, alveoli polmonari sino agli alveoli polmonari)

²¹ Vari studi hanno concluso che l'esposizione a PM₁₀ e PM_{2,5} provoca un aumento di mortalità e l'aumento di malattie che provocano una riduzione della funzionalità (Schwartz, 1994), oltre che effetti cronici (Dockey, 1989; Peter and Wichmann, 1996; Pekkanen, 1997; Morrow, 1998) e acuti (Tran et al., 1998; Salvi et al., 1999) all'apparato respiratorio. In relazione alle malattie croniche diversi studi hanno dimostrato aumenti di cancro ai polmoni (Heinrich, 1995) e un aumento di rischio nello sviluppo di malattie all'apparato respiratorio (International Agency for Research on Cancer, 1987).

La Figura seguente rappresenta la distribuzione dimensionale in termini di massa (o volume) delle particelle aerodisperse, l'origine e la relazione dinamica tra le particelle ed il mezzo in cui sono sospese.

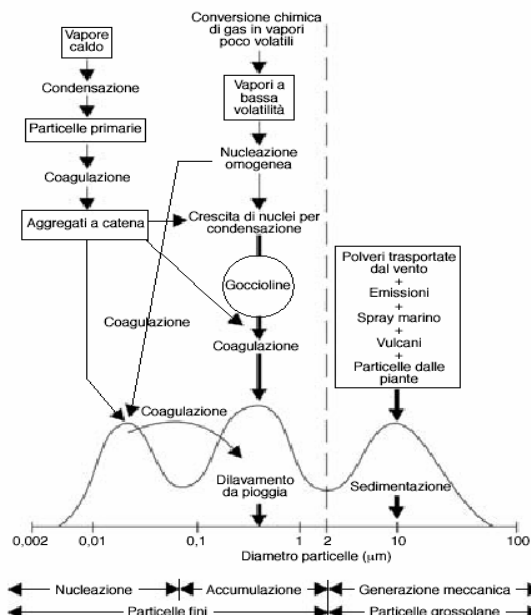


Fig. 2.4 - Distribuzione in massa delle particelle con indicazione dei meccanismi di formazione delle stesse (Marconi A, 2003)

Aerosol species	Sources					
	Primary (PM < 2.5 μm)		Primary (PM > 2.5 μm)		Secondary PM Precursors (PM < 2.5 μm)	
	Natural	Anthropogenic	Natural	Anthropogenic	Natural	Anthropogenic
Sulfate (SO ₄ ²⁻)	Sea spray	Fossil fuel combustion	Sea spray	—	Oxidation of reduced sulfur gases emitted by the oceans and wetlands and SO ₂ and H ₂ S emitted by volcanism and forest fires	Oxidation of SO ₂ emitted from fossil fuel combustion
Nitrate (NO ₃ ⁻)	—	—	—	—	Oxidation of NO _x produced by soils, forest fires, and lightning	Oxidation of NO _x emitted from fossil fuel combustion and in motor vehicle exhaust
Minerals	Erosion and reentrainment	Fugitive dust from paved and unpaved roads, agriculture, forestry, construction, and demolition	Erosion and reentrainment	Fugitive dust, paved and unpaved road dust, agriculture, forestry, construction, and demolition	—	—
Ammonium (NH ₄ ⁺)	—	—	—	—	Emissions of NH ₃ from wild animals, and undisturbed soil	Emissions of NH ₃ from animal husbandry, sewage, and fertilized land
Organic carbon (OC)	Wildfires	Prescribed burning, wood burning, motor vehicle exhaust, and cooking	Soil humic matter	Tire and asphalt wear and paved road dust	Oxidation of hydrocarbons emitted by vegetation (terpenes, waxes) and wild fires	Oxidation of hydrocarbons emitted by motor vehicles, prescribed burning, and wood burning
Elemental carbon (EC)	Wildfires	Motor vehicle exhaust, wood burning, and cooking	—	Tire and asphalt wear and paved road dust	—	—
Metals	Volcanic activity	Fossil fuel combustion, smelting, and brake wear	Erosion, reentrainment, and organic debris	—	—	—
Bioaerosols	Viruses and bacteria	—	Plant and insect fragments, pollen, fungal spores, and bacterial agglomerates	—	—	—

Tab. 2.16 - Sorgenti naturali ed antropogeniche per i maggiori costituenti dell'aerosol primario e secondario per particelle fini e grossolane (modificato da Warneck, 1988)

Particle group	Sea salt	Aged sea salt	Mixture of sea salt and aluminosilicates	Si-rich	Fe-rich	Aluminosilicates	Soot	Carbonaceous	Biological	Calcium-sulfates	Other	n ^a
<i>07 Oct. 1996</i>												
25-6.8 µm	22 ± 3.6	9 ± 2.5	11 ± 2.7	1 ± 0.9	2 ± 1.2	25 ± 3.8	2 ± 1.3	0	10 ± 2.6	14 ± 3.0	4 ± 1.7	130
6.8-1.8 µm	12 ± 2.1	7 ± 1.6	11 ± 2.0	10 ± 1.9	7 ± 1.6	24 ± 2.7	4 ± 1.2	2 ± 0.9	7 ± 1.6	12 ± 2.1	4 ± 1.2	251
1.8-0.4 µm	9 ± 1.7	2 ± 0.8	4 ± 1.2	13 ± 2.0	12 ± 1.9	27 ± 2.6	7 ± 1.5	3 ± 1.0	4 ± 1.2	15 ± 2.1	4 ± 1.2	289
0.4-0.1 µm	7 ± 1.5	2 ± 0.8	4 ± 1.2	13 ± 2.0	17 ± 2.3	20 ± 2.4	13 ± 2.0	4 ± 1.2	3 ± 1.0	12 ± 2.0	5 ± 1.3	276
<i>10 Oct. 1996</i>												
25-6.8 µm	56 ± 4.3	9 ± 2.5	5 ± 1.9	2 ± 1.2	0	2 ± 1.2	0	0	16 ± 3.2	1 ± 0.9	9 ± 2.5	132
6.8-1.8 µm	48 ± 3.1	14 ± 2.2	8 ± 1.7	2 ± 0.9	2 ± 0.9	3 ± 1.1	0	0	15 ± 2.2	4 ± 1.2	4 ± 1.2	258
1.8-0.4 µm	50 ± 3.1	13 ± 2.1	6 ± 1.5	1 ± 0.6	3 ± 1.1	2 ± 0.9	0	0	15 ± 2.2	3 ± 1.1	7 ± 1.6	259
0.4-0.1 µm	43 ± 3.4	13 ± 2.3	10 ± 2.1	5 ± 1.5	8 ± 1.9	3 ± 1.2	1 ± 0.7	0	8 ± 1.9	2 ± 1.0	7 ± 1.8	211
<i>17 Oct. 1996</i>												
25-6.8 µm	34 ± 3.6	10 ± 2.5	14 ± 2.9	3 ± 1.4	4 ± 1.6	27 ± 3.7	1 ± 0.7	0	8 ± 2.3	7 ± 2.1	2 ± 1.2	143
6.8-1.8 µm	11 ± 2.1	5 ± 1.4	10 ± 2.0	14 ± 2.3	5 ± 1.4	29 ± 3.0	2 ± 1.0	1 ± 0.6	8 ± 1.8	8 ± 1.8	7 ± 1.7	229
1.8-0.4 µm	9 ± 1.8	3 ± 1.0	7 ± 1.6	10 ± 1.8	9 ± 1.8	32 ± 2.9	4 ± 1.2	1 ± 0.7	6 ± 1.5	12 ± 2.0	7 ± 1.6	264
0.4-0.1 µm	10 ± 1.9	2 ± 0.9	1 ± 0.6	11 ± 2.0	15 ± 2.3	25 ± 2.8	13 ± 2.2	3 ± 1.0	4 ± 1.3	11 ± 2.0	5 ± 1.4	240
<i>20 Oct. 1996</i>												
25-6.8 µm	59 ± 4.2	11 ± 2.7	8 ± 2.3	0	0	7 ± 2.2	0	0	10 ± 2.6	1 ± 0.8	4 ± 1.7	138
6.8-1.8 µm	52 ± 2.9	12 ± 1.9	5 ± 1.3	2 ± 0.8	1 ± 0.6	8 ± 1.6	0	0	14 ± 2.0	2 ± 0.8	4 ± 1.2	290
1.8-0.4 µm	51 ± 3.3	12 ± 2.2	7 ± 1.7	2 ± 0.9	2 ± 0.9	5 ± 1.4	1 ± 0.6	0	12 ± 2.2	3 ± 1.1	5 ± 1.4	226
0.4-0.1 µm	44 ± 3.6	6 ± 1.7	12 ± 2.4	8 ± 2.0	7 ± 1.8	7 ± 1.8	3 ± 1.2	0	4 ± 1.4	3 ± 1.2	5 ± 1.6	191

^aTotal number of particles analysed.

Tab. 2.17 - Esempio di ripartizione delle particelle : abbondanza(valor medio±deviazione standard) di gruppi di particelle (%) in campioni di aerosol (Ebert et al. 1999)

Generalmente il PM direttamente derivante da processi di combustione (scarichi da autoveicoli, produzione di energia elettrica, processi industriali con combustioni, ecc.) è caratterizzato da granulometrie inferiori a 1-2 µm; il PM derivante da processi meccanici di usura, macinazione, strofinamento ecc. (es. usura di freni e gomme degli autoveicoli, usura del manto stradale, ecc.), i pollini e i frammenti di vegetali e quello derivante dall'effetto meccanico della risospensione del particolato dal suolo a causa del transito dei veicoli, della presenza di vento, di lavori, ecc., è invece caratterizzato prevalentemente dalla componente "grossolana", superiore a 1-2 µm. Al contrario, il PM secondario (solfati, nitrati, composti organici e ammoniacali), che si forma in atmosfera a causa di reazioni chimiche e fisiche a partire dai precursori è caratterizzato da particelle fini (inferiori a 2 µm) e ultrafini (inferiori a 0,1 µm).

In termini generali, in letteratura si ritiene che le tre tipologie di particolato possano contribuire all'incirca con percentuali equivalenti (circa un terzo) alle concentrazioni totali di lungo termine *in siti di background urbano*.

In ogni caso, il contributo relativo di ognuna delle tre tipologie di sorgenti è variabile, in funzione delle condizioni meteorologiche e della quantità delle emissioni derivanti da sorgenti mobili e fisse.

La frazione fine delle particelle PM_{2,5} è composta prevalentemente di *particelle primarie* e *secondarie*. Le *particelle grossolane* hanno, in genere, dimensioni che rientrano tra il PM_{2,5} e il PM₁₀.

Nell'atmosfera le particelle fini con diametro aerodinamico inferiore a 1 µm hanno una concentrazione compresa tra 10 e 10.000 particelle/cm³; quelle che superano 1 µm di diametro hanno invece una concentrazione minore di 10 particelle/cm³.

Le particelle di dimensioni inferiori di $2,5 \mu\text{m}$ rappresentano quindi numericamente oltre il 95% delle particelle totali; quelle di dimensioni maggiori, in particolare con diametro compreso tra 5 e $50 \mu\text{m}$ rappresentano invece la maggior parte della massa (e del volume) del particolato presente in ambiente urbano.

Le dimensioni delle particelle rappresentano il parametro più importante per la descrizione del loro comportamento e della loro origine; inoltre la composizione chimica, la rimozione, ed il tempo di permanenza nell'atmosfera sono tutte caratteristiche correlate con le dimensioni delle particelle (Marconi A., 2003).

La Figura 2.5 seguente mostra una rappresentazione schematica della distribuzione in aria ambiente del particolato in funzione diametro delle particelle.

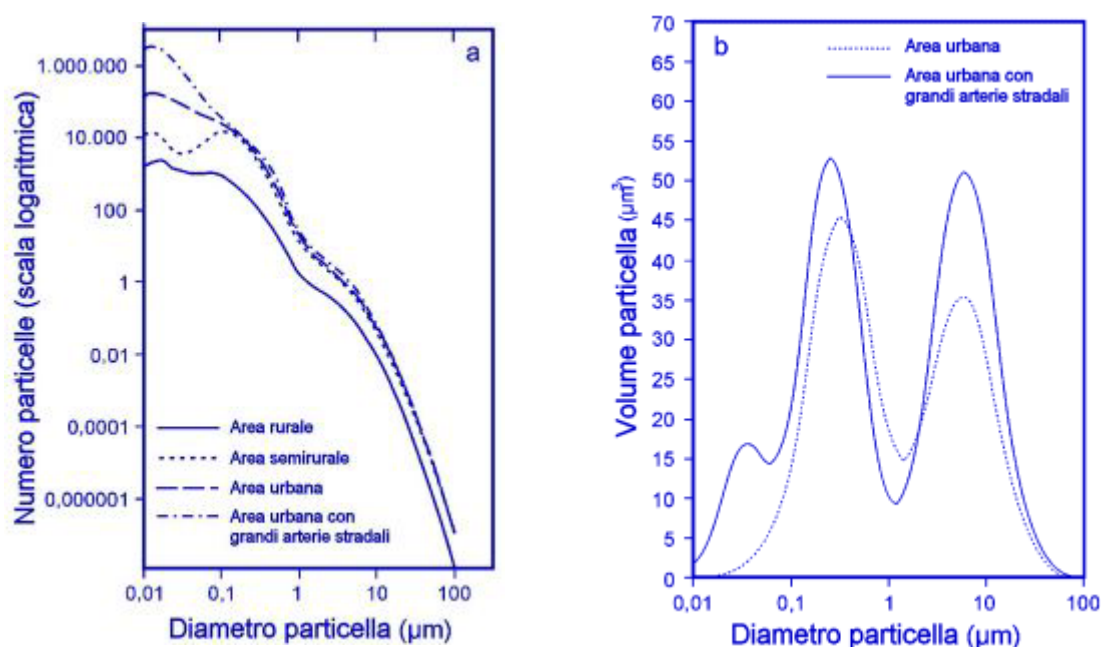


Fig. 2.5 - Distribuzione del numero di particelle e del loro volume in funzione del diametro aerodinamico (Whitby KT, Sverdrup GM. 1980)

Per descrivere la distribuzione dimensionale delle particelle, riguardando valori di alcuni ordini di grandezza, è consuetudine utilizzare grafici con il logaritmo del diametro sull'asse X e la concentrazione differenziale sull'asse Y. Indicando con $\Delta N / \Delta(\log D_p)$ ²² il numero di particelle per unità di volume con diametro compreso tra $\log D_p$ e $\log(D_p + \Delta D_p)$, utilizzando una scala lineare, il numero di particelle con diametro compreso tra D_p e $D_p + \Delta D_p$ risulta essere proporzionale all'area sottesa dalla curva di $\Delta N / \Delta(\log D_p)$ contro $\log D_p$. Considerazioni analoghe valgono per le distribuzioni di massa, di superficie e di volume.

²² Essendo i logaritmi funzioni dimensionali, la distribuzione deve essere espressa come una funzione di $\log(D_p/D_{p0})$, dove il diametro di riferimento D_{p0} può essere fissato pari a $1 \mu\text{m}$.

Da notare che, mentre le particelle di dimensioni inferiori sono quelle numericamente più consistenti, i maggiori contributi al volume e alla massa sono forniti dalla frazione grossolana del particolato (Vedi Figura 2.6)²³.

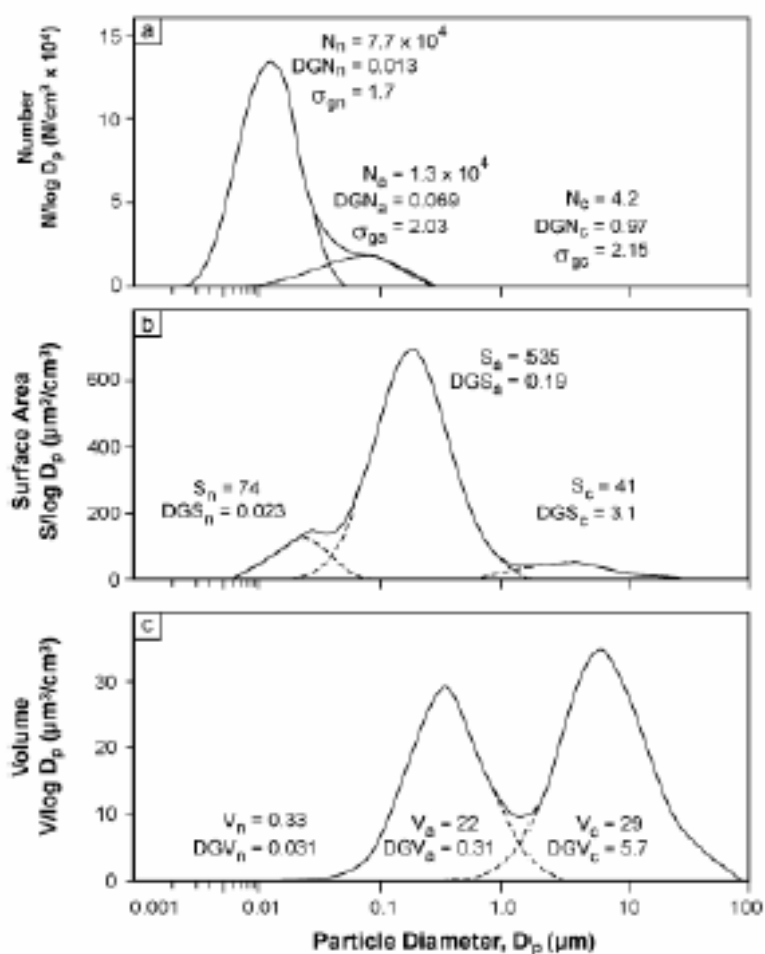


Fig. 2.6 - Distribuzioni di numero, area superficiale e volume relative all'aerosol continentale (Whitby, 1978)

Un esempio di distribuzione trimodale è rappresentata nella Figura seguente che descrive la distribuzione in volume delle particelle in funzione del diametro delle stesse per aerosol rurale, rurale influenzato da urbano, urbano e urbano influenzato da autostrada (Whitby, 1978; Whitby and Sverdrup, 1980). La curva con il picco tra 5 μm e 30 μm , corrispondente al “*coarse mode*”, rappresenta particelle originate da processi meccanici; la curva con il picco tra 0,15 μm e 0,5 μm , “*accumulation mode*”, corrisponde a particelle formate per condensazione e coagulazione; infine, la curva con il picco tra 0,015 μm e 0,04 μm , “*nuclei mode*”, rappresenta le particelle originate dalla nucleazione, oltre che dalla condensazione e dalla coagulazione. Il modo di accumulazione e quello di nucleazione insieme costituiscono la categoria delle particelle fini.

²³ Mentre il modo di nucleazione è spesso presente nelle distribuzioni per numero e per superficie, solo molto raramente si ritrova nelle distribuzioni per massa o per volume.

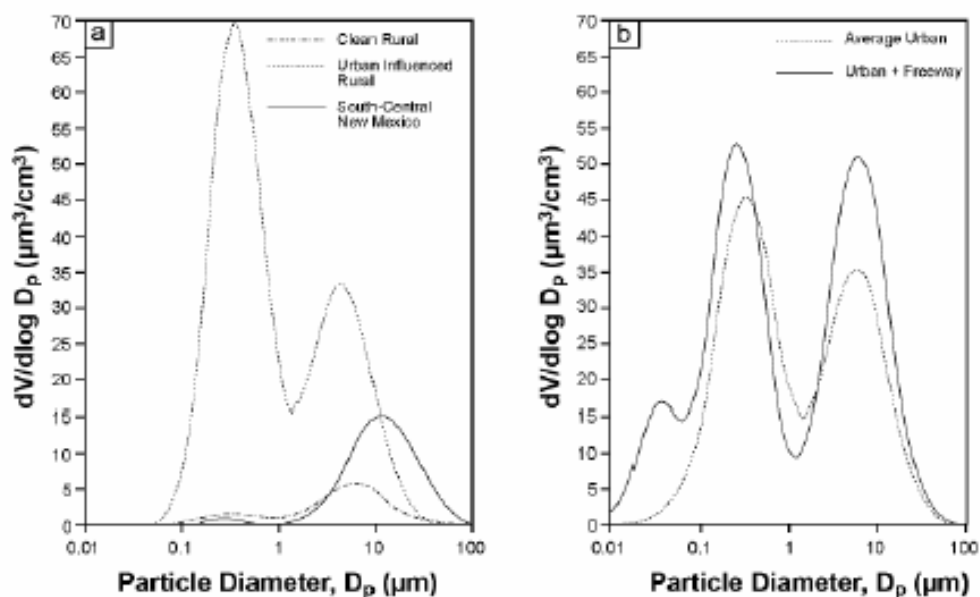


Fig. 2.7- Esempio di distribuzioni trimodale di volume per alcuni tipi di aerosol (Whitby, 1978)

Un altro esempio di distribuzione di volume trimodale sperimentale è stato riscontrato in misure dell'aerosol da traffico (rappresentato nella Figura 2.8 seguente insieme ai meccanismi di formazione delle particelle).

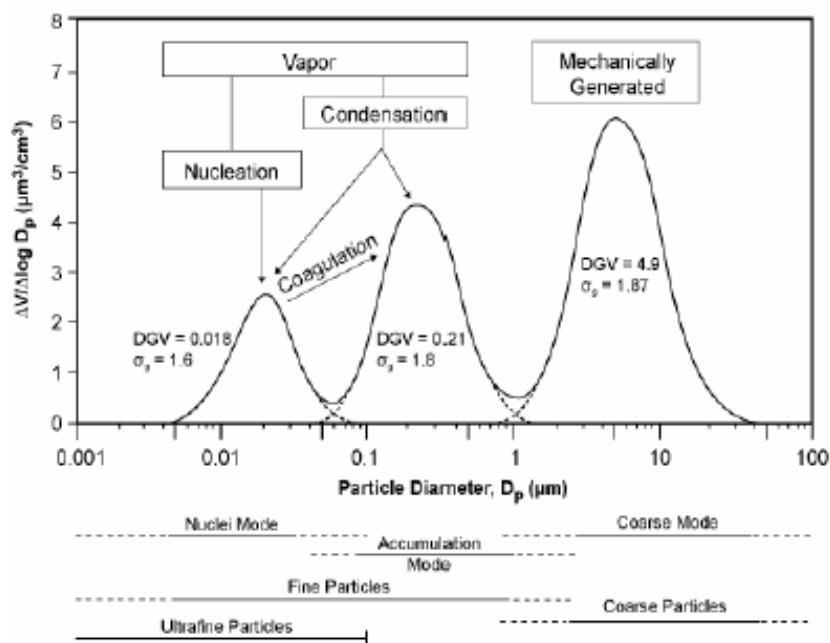


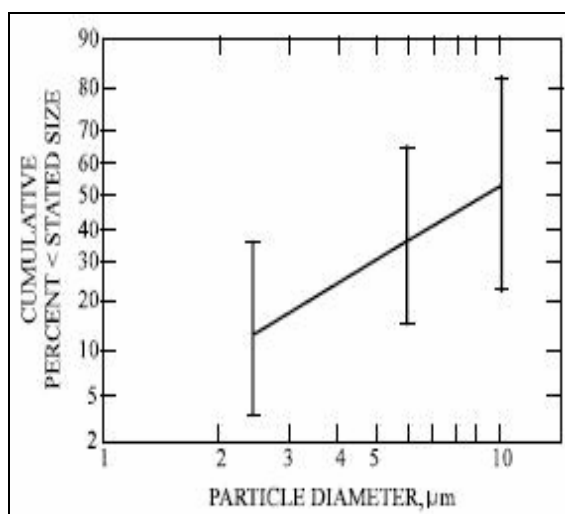
Fig. 2.8 - Distribuzione di volume di aerosol da traffico con indicazione dei meccanismi di formazione

Per avere informazioni sulle distribuzione granulometrica del particolato emesso da sorgenti industriali, a causa della scarsa disponibilità di dati misurati, ci si riferisce generalmente a guide tecniche americane, in particolare all'US-EPA AP42 /6/.

Le valutazioni della distribuzione granulometrica, nel caso allo studio, sono state fatte sulla base di fattori di emissione, e come tali, sono da considerare ovviamente stime medie, che, pur tenendo conto di diversi parametri (ad es. tipologia di impianto, materiali trattati, presenza di eventuali sistemi di abbattimento, etc.), non sono peraltro in grado di descrivere tutte le specificità relative ai singoli processi, sistemi di controllo e inquinanti emessi per le singole attività.

La guida US-EPA AP42 ammette che i valori di distribuzione granulometrica indicati sono “generici”, basati cioè su dati su emissioni generate da processi e materiali simili a quelli trattati. Sono dunque approssimazioni, che devono essere usate solo in assenza di specifiche informazioni relative alle diverse sorgenti inquinanti ²⁴.

Per ogni tipologia di sorgente (ad es. incenerimento di rifiuti, processi chimici organici o inorganici, processi metallurgici, etc.) e per le diverse dimensioni delle particelle (sono individuate tre fasce in base al diametro aerodinamico minore di 2,5 - 6- 10 μm), è stata stimata la distribuzione granulometrica del particolato emesso (sotto forma di valori percentuali cumulativi in peso di particelle di diametro inferiore a x μm), in forma “incontrollata”/ “controllata” in dipendenza o meno di eventuali sistemi di abbattimento delle emissioni (in quest’ultimo caso, si conto dell’efficienza dei suddetti sistemi applicando opportuni fattori correttivi). Per esempio nel trattamento e processamento di materiale grezzo aggregato (macinazione, molinatura, frantumazione, raffreddamento, essiccazione, etc.) le emissioni sono generate sia attraverso la movimentazione dei materiali che attraverso l’interazione dei materiali con i dispositivi meccanici. In questo caso la distribuzione granulometrica, in assenza dei sistemi di abbattimento, può essere supposta come riportata nella Figura seguente.



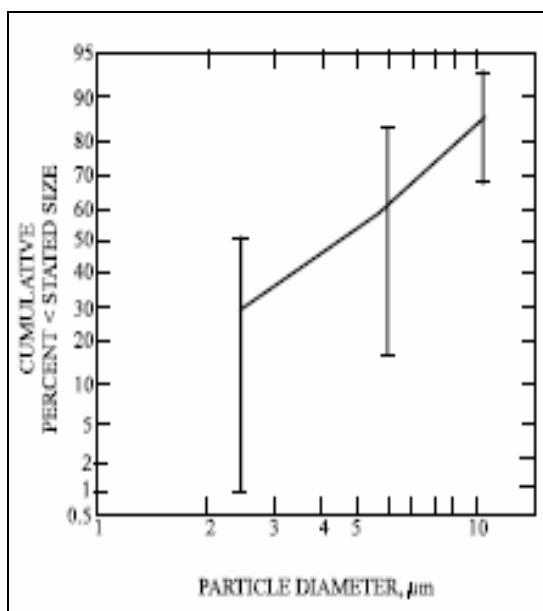
²⁴ “Generic particle size distributions are approximations. They should be used only in the absence of source-specific particle size distributions for areawide emission inventories”

Particle Size, μm	Cumulative % \leq Stated Size (Uncontrolled)	Minimum Value	Maximum Value	Standard Deviation
1.0 ^a	4			
2.0 ^a	11			
2.5	15	3	35	7
3.0 ^a	18			
4.0 ^a	25			
5.0 ^a	30			
6.0	34	15	65	13
10.0	51	23	81	14

^a Value calculated from data reported at 2.5, 6.0, and 10.0 μm . No statistical parameters are given for the calculated value.

Fig. 2.9 - Distribuzione granulometrica del particolato nel processamento di materiale grezzo /6/

Nel caso di trattamento e processamento di minerali già trattati (es. cementifici, per i processi di pulitura del materiale), in conseguenza della compattazione e densificazione subita dal materiale nei precedenti trattamenti, il particolato prodotto ha dimensioni generalmente inferiori, con percentuali dell'ordine dell'85% inferiore a 10 μm , sempre considerando l'assenza dei sistemi di abbattimento (Vedi Figura 2.10).

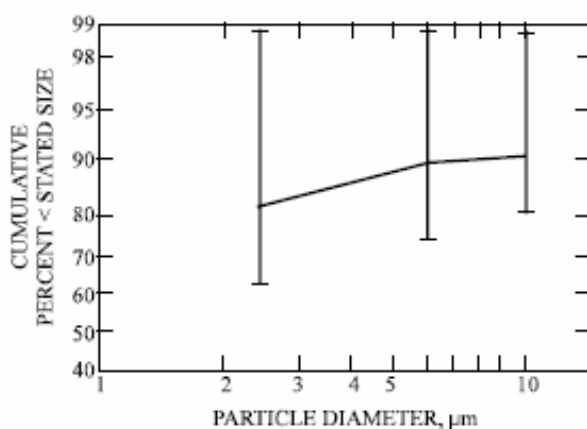


Particle Size, μm	Cumulative % \leq Stated Size (Uncontrolled)	Minimum Value	Maximum Value	Standard Deviation
1.0 ^a	6			
2.0 ^a	21			
2.5	30	1	51	19
3.0 ^a	36			
4.0 ^a	48			
5.0 ^a	58			
6.0	62	17	83	17
10.0	85	70	93	7

^a Value calculated from data reported at 2.5, 6.0, and 10.0 μm . No statistical parameters are given for the calculated value.

Fig. 2.10 - Distribuzione granulometrica del particolato nel processamento di materiale trattato /6/

Nella fusione, affinazione, raffinazione dei metalli, e più in generale in tutti i processi di produzione primaria e secondaria di tali materiali che coinvolgono cambiamenti fisici o chimici (tranne il loro trattamento e il loro trasferimento), le emissioni di particolato sono il risultato di alte temperature di fusione, raffinazione etc. In assenza di sistemi di abbattimento, le percentuali di polveri fini sono ancora più elevate che nei casi precedenti, raggiungendo valori dell'ordine del 92% (Vedi Figura 2.11 seguente).



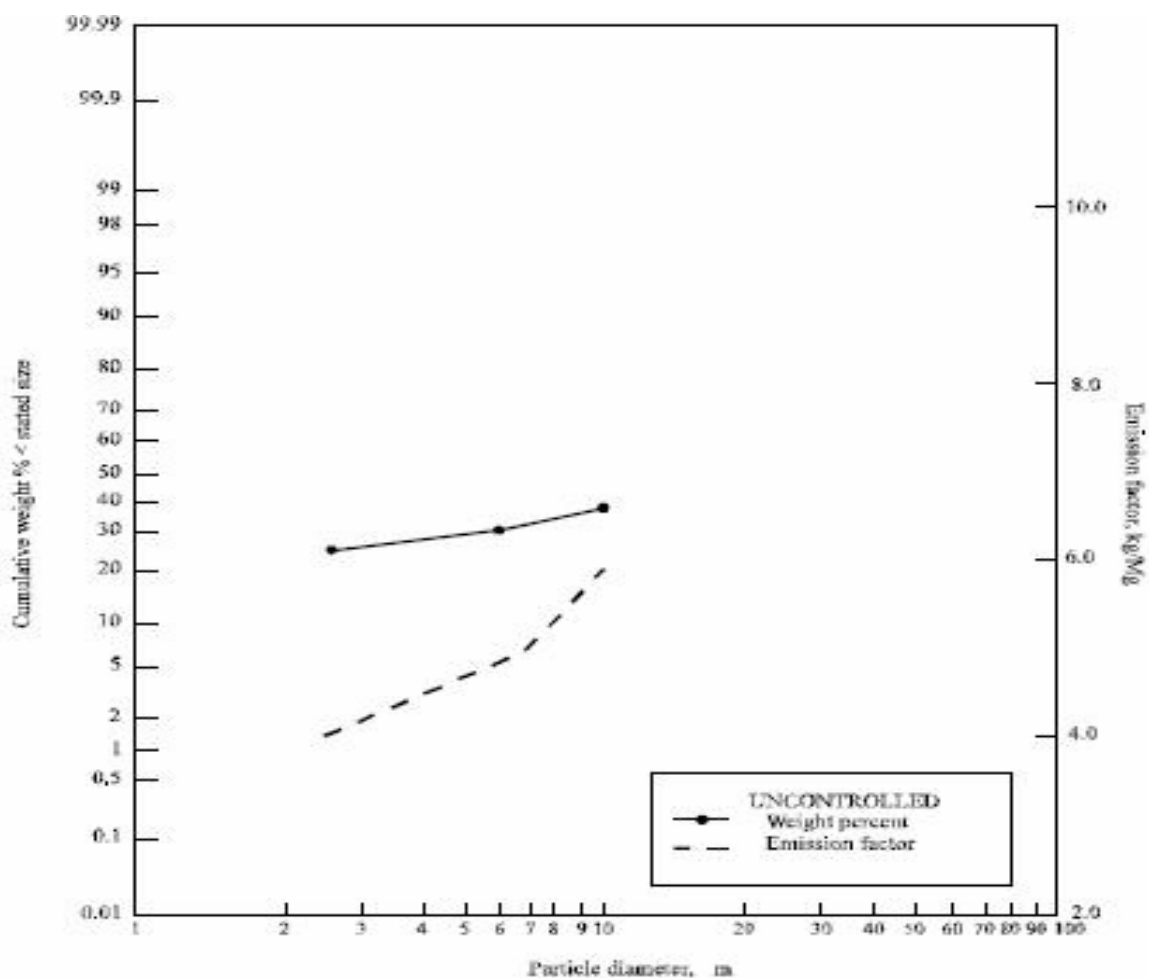
Particle Size, μm	Cumulative % \leq Stated Size (Uncontrolled)	Minimum Value	Maximum Value	Standard Deviation
1.0 ^a	72			
2.0 ^a	80			
2.5	82	63	99	12
3.0 ^a	84			
4.0 ^a	86			
5.0 ^a	88			
6.0	89	75	99	9
10.0	92	80	99	7

^a Value calculated from data reported at 2.5, 6.0, and 10.0 μm . No statistical parameters are given for the calculated value.

Fig. 2.11 - Distribuzione granulometrica del particolato nella fusione, affinazione, raffinazione dei metalli /6/

Nel caso di incenerimento dei rifiuti urbani, le percentuali di particolato fine sono, al contrario dei casi precedenti, nettamente inferiori (circa il 38% delle polveri totali ha dimensioni inferiori a $10\ \mu\text{m}$ di diametro). I valori in questo caso si riferiscono a uno studio svolto su 7 inceneritori americani, di cui sono disponibili dati documentati di emissione /7/.

Nella Figura 2.12 sono riportati i valori percentuali di distribuzione granulometrica delle particelle costituenti il particolato; vengono inoltre indicati opportuni fattori di emissione “di taglia”, calcolati sulla base dei fattori di emissione di massa e delle suddette percentuali di particelle inferiori a $X\ \mu\text{m}$. Pur essendo le emissioni di particolato generalmente minori rispetto a quelle degli inceneritori di RSU, gli inceneritori di rifiuti ospedalieri sono invece caratterizzati da particelle di dimensioni inferiori; uno studio ²⁵ ha infatti dimostrato che le particelle fini, dimensioni inferiori a $2\ \mu\text{m}$, possono arrivare a valori fino all'80%. I valori delle percentuale cumulative di particolato fine, suddivisi in 5 classi dimensionali, come calcolato da US-EPA /7/ è riportato nella Tabella 2.18.



²⁵ Hospital Waste Combustion Study: Data Gathering Phase, EPA-450/3-88-017, U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina, December 1988.

Aerodynamic particle diameter, m	Cumulative wt, % < stated size	Emission factor, kg/Mg
	Uncontrolled	Uncontrolled
2.5	26.0	3.9
6.0	30.6	4.6
10.0	38.0	5.7

Fig. 2.12 - Distribuzione granulometrica del particolato nell'incenerimento dei rifiuti urbani /7/

Cut Diameter (µm)	Uncontrolled Cumulative Mass % Less Than Stated Size
0.625	31.1
1.0	35.4
2.5	43.3
5.0	52.0
10.0	65.0

Tab. 2.18 - Distribuzione granulometrica particolato nell'incenerimento di rifiuti ospedalieri /7/

Se sono previsti dei sistemi di abbattimento, i dati di distribuzione granulometrica calcolati per emissioni “non controllate” devono essere corretti tenendo conto dell'efficienza di detti sistemi.

La Tabella 2.19 (tratta da /6/) riporta, a titolo di esempio, i valori di efficienza di alcuni sistemi di abbattimento comunemente utilizzati nella pratica, in relazione alle dimensioni delle particelle.

Va ricordato che i valori indicati nella guida US-EPA AP42 e sopra riportati sono, come già precisato, stime medie e quindi valori approssimati di cui si può tener conto come base indicativa di partenza, ma dai quali i valori effettivi delle emissioni dei diversi impianti possono discostarsi anche considerevolmente. I valori riportati nella guida si riferiscono, inoltre, a realtà, tecnologie e materiali americani, spesso anche molto diversi da quelli del nostro Paese e più in particolare della Provincia di Arezzo e anche questo può contribuire a differenze anche importanti tra i valori stimati dall'US-EPA e quelli reali.

AIRS Code ^b	Type Of Collector	Particle Size (µm)		
		0 - 2.5	2.5 - 6	6 - 10
001	Wet scrubber - hi-efficiency	90	95	99
002	Wet scrubber - med-efficiency	25	85	95
003	Wet scrubber - low-efficiency	20	80	90
004	Gravity collector - hi-efficiency	3.6	5	6
005	Gravity collector - med-efficiency	2.9	4	4.8
006	Gravity collector - low-efficiency	1.5	3.2	3.7
007	Centrifugal collector - hi-efficiency	80	95	95
008	Centrifugal collector - med-efficiency	50	75	85
009	Centrifugal collector - low-efficiency	10	35	50
010	Electrostatic precipitator - hi-efficiency	95	99	99.5
011	Electrostatic precipitator - med-efficiency			
	boilers	50	80	94
012	Electrostatic precipitator - low-efficiency			
	boilers	40	70	90
	other	70	80	90
014	Mist eliminator - high velocity >250 FPM	10	75	90
015	Mist eliminator - low velocity <250 FPM	5	40	75

AIRS Code ^b	Type Of Collector	Particle Size (µm)		
		0 - 2.5	2.5 - 6	6 - 10
016	Fabric filter - high temperature	99	99.5	99.5
017	Fabric filter - med temperature	99	99.5	99.5
018	Fabric filter - low temperature	99	99.5	99.5
046	Process change	NA	NA	NA
049	Liquid filtration system	50	75	85
050	Packed-gas absorption column	90	95	99
051	Tray-type gas absorption column	25	85	95
052	Spray tower	20	80	90
053	Venturi scrubber	90	95	99
054	Process enclosed	1.5	3.2	3.7
055	Impingement plate scrubber	25	95	99
056	Dynamic separator (dry)	90	95	99
057	Dynamic separator (wet)	50	75	85
058	Mat or panel filter - mist collector	92	94	97
059	Metal fabric filter screen	10	15	20
061	Dust suppression by water sprays	40	65	90
062	Dust suppression by chemical stabilizer or wetting agents	40	65	90
063	Gravel bed filter	0	5	80
064	Annular ring filter	80	90	97
071	Fluid bed dry scrubber	10	20	90
075	Single cyclone	10	35	50
076	Multiple cyclone w/o fly ash reinjection	80	95	95
077	Multiple cyclone w/fly ash reinjection	50	75	85
085	Wet cyclonic separator	50	75	85
086	Water curtain	10	45	90

^a Data represent an average of actual efficiencies. Efficiencies are representative of well designed and well operated control equipment. Site-specific factors (e. g., type of particulate being collected, varying pressure drops across scrubbers, maintenance of equipment, etc.) will affect collection efficiencies. Efficiencies shown are intended to provide guidance for estimating control equipment performance when source-specific data are not available. NA = not applicable.

^b Control codes in Aerometric Information Retrieval System (AIRS), formerly National Emissions Data Systems.

Tab. 2.19 - Valori di efficienza di alcuni comuni sistemi di abbattimento del particolato

2.3 Composizione chimico - fisica delle PM

Le particelle si possono classificare in *primarie*, se sono originate per emissione diretta (cioè emesse come tali dalle sorgenti) e *secondarie*, se formate in seguito a reazioni chimiche e fisiche in atmosfera (generalmente di composti chimici quali ossidi di azoto, ossidi di zolfo, ammoniaca e composti organici).

Le sostanze costituenti, in relazione all'origine del particolato, possono variare in un'ampia gamma di tipologie (sabbie, ceneri, polveri, fuliggine, sostanze silicee di varia natura, sostanze vegetali, composti metallici, fibre tessili naturali e artificiali, sali, etc.) e di composti/elementi chimici.

La composizione chimica del particolato atmosferico varia in funzione della fonte che lo ha prodotto (antropica o naturale), nonché delle condizioni fisico-chimiche dell'ambiente in cui l'emissione avviene.

Numerosi articoli di letteratura mostrano che esiste una correlazione tra le caratteristiche dimensionali delle particelle e la loro composizione chimico-fisica e che quest'ultima può costituire un valido criterio di identificazione delle stesse (Vedi Tabella seguente).

Particle group	Chemical criteria based on relative X-ray intensities (sum of net counts of elements with $11 \leq Z \leq 82 = 100\%$)
Sea salt	Cl + Na > 85%
Aged sea salt	Cl + Na > 60% and S > 20%
Mixture of sea salt and aluminosilicates	Cl + Na + Si + Al > 85% and Cl + Na > 20% and Si + Al > 20%
Si-rich	Si > 85%
Aluminosilicates	Al > 15% and Si > 50% and Na + Cl < 20%
Fe-rich	Fe > 80%
Ca-sulfates	Ca > 30% and S > 40%
<i>Carbon-rich particles</i>	
Soot	Morphology
Biological	Morphology and/or characteristic minor elements (Na, Mg, P, Cl, K, and Ca)
Carbonaceous material	Rest of carbon-rich particles

Tab. 2.20 - Esempi di criteri per identificare le particelle (Ebert et al. 1999)

Un esempio di particolato di origine naturale è quello sahariano, composto principalmente da calcite, dolomite, ossidi di ferro, quarzo e minerali argillosi (Vedi Tabella seguente) /8/.

Composto chimico	%
IO ₂	56,49
Al ₂ O ₃	13,91
Fe ₂ O ₃	6,39
MgO	3,08
CaO	8,60
K ₂ O	2,63
Na ₂ O	1,14
Ti ₂ O	1,04
P ₂ O ₅	0,24

Tab. 2.21 - Composizione media della sabbia sahariana in eventi di trasporto sull'Europa (tratto da "Tomadin et al. 1984; Bucher e Lucas 1984; Bucher 1986")

I meccanismi di formazione del particolato fine possono essere sintetizzati come di seguito:

- **nucleazione**: per particelle di diametro inferiore a 0,1 µm (in seguito a combustione ed evaporazione da superfici calde o da reazioni in fase gassosa);
- **accumulazione**: per particelle di diametro compreso tra 0,05 e 2,5 µm (dovute a formazione secondaria e da sorgenti naturali quali lo spray marino o la risospensione di terreno o polvere)
- **aerosol secondario**: dovuto all'ossidazione di gas primari (SO₂, NO_x e VOCs), ad acido solforico e nitrico e vapori organici e successiva neutralizzazione con ammoniaca o con carbonato di calcio (formando solfato d'ammonio, nitrato d'ammonio, solfato di calcio, nitrato di calcio).

Il processo principale di genesi delle particelle fini dell'aerosol atmosferico è la nucleazione²⁶. Alcuni studi hanno messo in evidenza come l'acido solforico rappresenti la principale specie gassosa che funge da iniziatore del processo²⁷ (Raes et al, 2000). Altri fenomeni importanti che portano all'accrescimento delle particelle dell'aerosol atmosferico sono la condensazione (che inizia quando l'equilibrio si sposta verso la fase aerosol e coinvolge principalmente le particelle con diametro compreso tra 0.1 µm e 1 µm) e la coagulazione (che coinvolge sia particelle solide che liquide, le quali, interagendo con

²⁶ Attraverso il processo di nucleazione, le particelle fini e i radicali in fase gassosa presenti in atmosfera si aggregano per costituire particelle di dimensioni maggiori.

²⁷ L'acido solforico, aggregandosi con l'acqua e con l'ammoniaca, costituisce "cluster" di particelle, che a loro volta favoriscono la formazione delle particelle più grandi.

quelle prodotte dalla nucleazione, provocano l'accrescimento ulteriore delle loro dimensioni)²⁸.

Il particolato grossolano (di diametro maggiore di $2,5\ \mu\text{m}$) si forma in seguito alla disgregazione delle rocce che producono un elevato contenuto di minerali, dallo spray marino e da processi industriali. Nel materiale particolato possono essere quindi incorporate varie sostanze e la Figura seguente ne rappresenta i percorsi di incorporazione delle varie specie chimiche /9/.

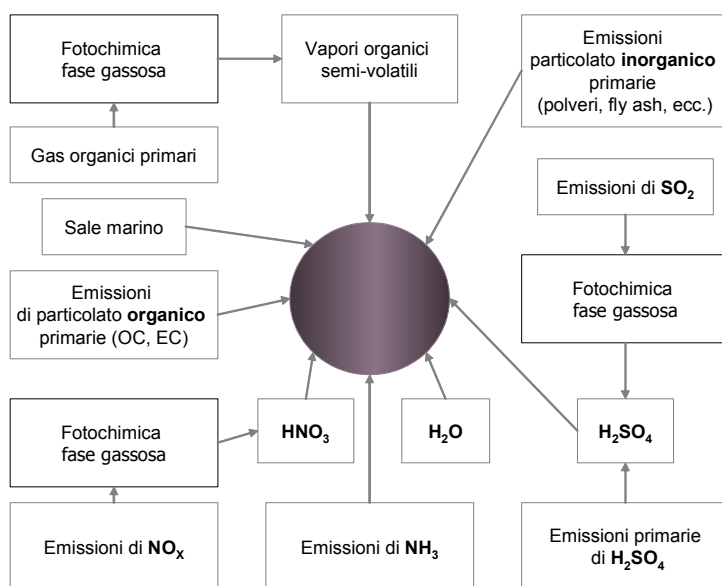


Fig. 2.13 - Percorsi di incorporazione di specie chimiche in materiale particolato atmosferico

Per quanto riguarda la composizione chimica, la *frazione fine* del particolato, di dimensioni minori di $2\ \mu\text{m}$, è costituita soprattutto da solfati e nitrati (quali $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$), composti del piombo e ammoniacali, ioni idrogeno, carbonio organico (IPA), carbonio elementare, metalli (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe); sono inoltre presenti particelle di acqua /10/. Questa frazione è abbastanza solubile, igroscopica e deliquescente e il suo tempo di vita varia da alcuni giorni a settimane e le distanze percorse arrivano fino a 1000 km.

Le particelle *ultrafini* (minori di $0,1\ \mu\text{m}$) tendono ad aggregarsi o a coagulare per formare particelle di dimensioni più grandi.

Per le particelle “coarse” (ossia la frazione grossolana di dimensioni compresa tra $2,5$ e $10\ \mu\text{m}$), predominano le componenti “geologiche” (ossidi metallici, soprattutto ossidi di alluminio, silicio, calcio, titanio, ferro ed altri ossidi metallici e carbonati, tra cui CaCO_3);

²⁸ La coagulazione può interessare anche i prodotti derivanti da reazioni omogenee che avvengono nell'atmosfera (Raes *et al*, 2000).

sono presenti sali di origine marina (NaCl), pollini e spore. Questa frazione è prevalentemente insolubile e non igroscopica e il suo tempo di vita da alcuni minuti ad alcune ore e le distanze percorse variano da 1 a 10 km.

La Figura 2.14 riporta un esempio di caratterizzazione del particolato emesso da motori per autotrazione.

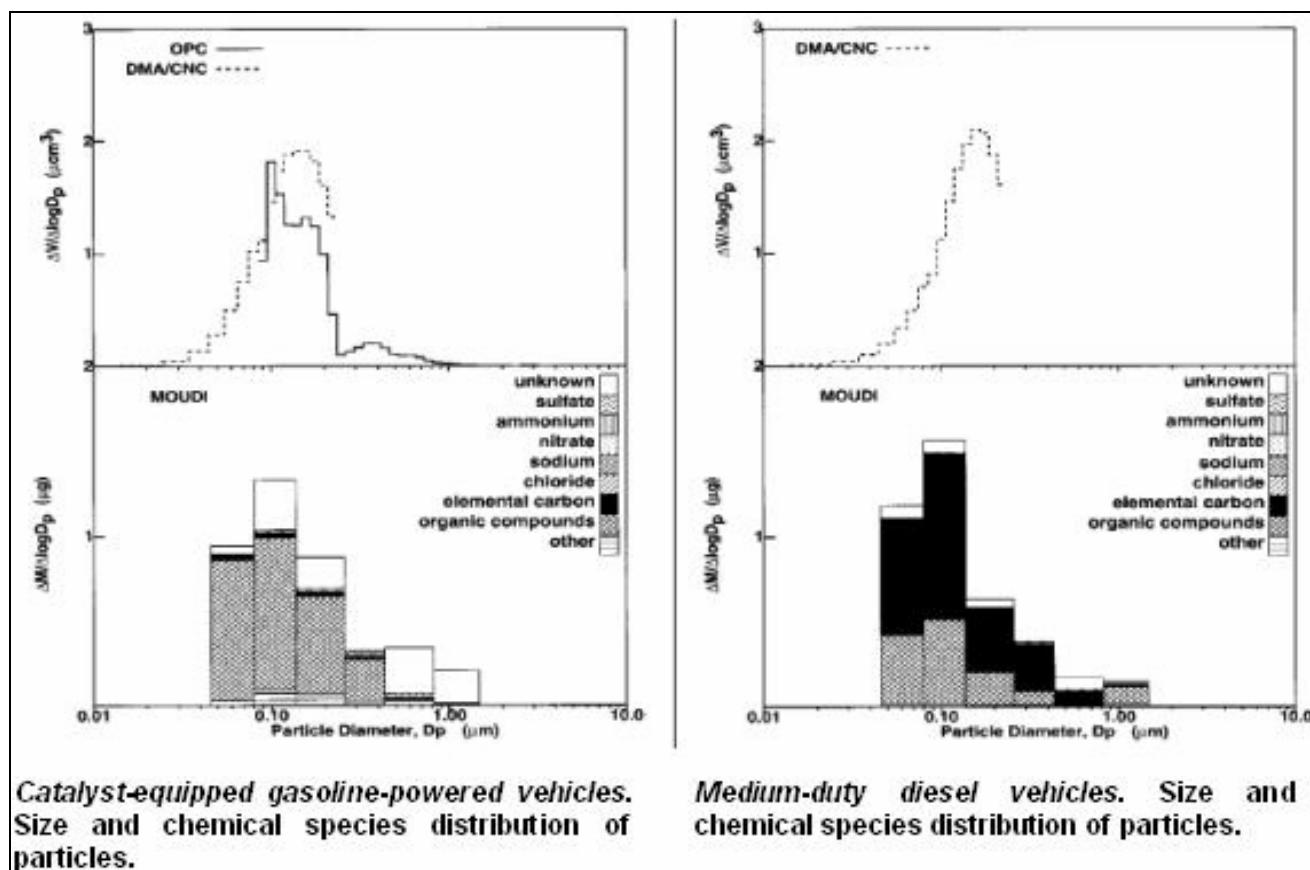


Fig. 2.14 - Composizione e dimensioni del particolato derivato da motori per autotrazione /10/

Nei processi di incenerimento dei rifiuti il materiale particolato è emesso come risultato dell'incompleta combustione di materiale organico (es. fuliggine) e dall'ingresso nel flusso gassoso di materiale incombusto /2,3/.

Le particelle possono formarsi nei seguenti due modi ²⁹:

- a) Nucleazione omogenea del vapore di metallo (in forma di cloruro o di ossido), seguita da una crescita di questi nuclei attraverso agglomerazione e condensazione eterogenea. Questo processo comporta la formazione di piccole particelle, tipicamente con dimensioni inferiori a 1 μm;

²⁹ I due meccanismi di formazione del materiale particolato avvengono contemporaneamente, con ratei di reazione che dipendono dalla temperatura, dalle condizioni di evaporazione dei metalli pesanti (temperatura e tensione di vapore), dal contenuto di cloro e zolfo contenuto nei rifiuti, etc..

b) Trasformazione delle sostanze contenute nei rifiuti (compreso sostanze minerali e sali inorganici) a causa dell'incompleta combustione del particolato in ceneri volatili. Questo processo normalmente genera particelle piuttosto grandi, con dimensioni maggiori di 1 μm .

Il PM può essere presente sottoforma di aerosol o in forma solida e può contenere metalli pesanti³⁰, acidi o sostanze organiche. Nonostante che la maggior parte del materiale inorganico (che non viene distrutto durante il processo di combustione) si ritrovi nelle ceneri residue, una certa quantità può entrare nel flusso gassoso ed essere emesso dal camino sottoforma di PM³¹. I composti organico-metallici e inorganici presenti nei rifiuti, in condizioni di alte temperature e ambiente ossidante, possono essere volatilizzati ed ossidati. La loro presenza nei prodotti di combustione deve essere controllata rigorosamente, poiché la maggior parte dei composti metallici formati nel processo di incenerimento risulta essere tossica. Le caratteristiche dell'emissione di metalli pesanti da inceneritori di RSU sono influenzate da diversi parametri operativi tra cui la concentrazione di metalli nei rifiuti di alimentazione³², la composizione del flusso gassoso³³, la temperatura di combustione, la tipologia e l'efficienza dei sistemi di abbattimento. I risultati di uno studio³⁴ condotto a un impianto di incenerimento di RSU mostrano che la presenza di metalli nella frazione respirabile del particolato è predominante, anche quando le emissioni sono costituite principalmente da particolato grossolano (poiché i composti

³⁰ Pacyna (J.M. Pacyna, Estimation of the atmospheric emissions of the trace elements from anthropogenic sources in Europe, *Atmos. Environ.* 18 (1984) 41–50) stima che in Europa il 3.0, l'1.7, lo 0.7 e il 7.0 % delle emissioni rispettivamente di Cd, Cu, Pb e Zn siano originate dall'incenerimento dei rifiuti.

³¹ I metalli contenuti nei rifiuti vengono trasferiti nei prodotti residui di incenerimento (compreso il gas di combustione, la cenere volatile e la cenere residua), sottoforma di ossidi, nitruri, carburi ed altre fasi. Generalmente si ritrovano nelle emissioni dai camini sottoforma di particolato (ad es. As, Cd, Cr, and Pb) o come gas volatili (ad es. Hg).

³² In uno studio effettuato su due impianti di incenerimento di RSU (M.B. Chang, C.K. Huang, H.T. Wu, J.J. Lin, S.H. Chang - *Graduate Institute of Environmental Engineering- Taiwan, National Central University*, Characteristics of heavy metals on particles with different sizes from municipal solid waste incineration, 5 August 1999), le analisi effettuate nel materiale in ingresso agli inceneritori indicano che esso è costituito per il 45-50 % di umidità, dal 14-15 % di ceneri e dal 37-42% di combustibile. Inoltre i risultati delle analisi elementari eseguite sul "combustibile"(rifiuti) indicano che contiene circa il 21-24% di carbonio, il 2.8-3% di idrogeno, il 12-14% di ossigeno, lo 0.2-0.4 di azoto e lo 0.2-1/ di cloro.

³³ Un'alta concentrazione di cloro potrebbe aumentare la quantità di metalli pesanti presenti nell'effluente gassoso emesso in atmosfera. Infatti nel processo di incenerimento i metalli pesanti potrebbero essere trasformati in cloruri, che generalmente hanno una tensione di vapore più elevata rispetto agli ossidi o alla forma metallica (H. Brunner, H. Monch, The flux of metals through municipal solid waste incineration, *Waste Manage. Res.* 4 (1986) 105–119).

³⁴ *Medical Waste Incineration Emission Test Report, Lenoir Memorial Hospital, Kinston, North Carolina*, U. S. Environmental Protection Agency, August 12, 1991.

organo - metallici volatilizzati condensano in modo uniforme su qualunque superficie libera di particolato e dal momento che le particelle sub-microniche contribuiscono alla maggior parte di tale area, sono proprio queste ultime particelle che presentano le maggiori concentrazioni di metalli pesanti per unità di massa ³⁵).

Negli ultimi anni sono state effettuate numerose ricerche sui meccanismi responsabili della ripartizione dei metalli nelle varie fasi dei prodotti di incenerimento di rifiuti (ad esempio, Wu e Biswas, 1993; Linak e Wendt, 1993). Nell'ambito di questi studi, per evitare le difficoltà sperimentali ben note degli inceneritori industriali di rifiuti, associate con la difficile riproducibilità delle condizioni operative e del combustibile utilizzato³⁶, recentemente è stato sviluppato un inceneritore a scala pilota 140.000 Btu/h (41kW), ad alimentazione continua (Thipse et al., 1999 e Thipse et al., 2001) e un combustibile sintetico (ben-caratterizzato e riproducibile) che simula molto accuratamente i rifiuti solidi urbani (MSW) (Thipse et al., 2001). Uno schema semplificato dell'inceneritore ³⁷ e la composizione del combustibile sintetico³⁸ sono indicate nella Figura e nella Tabella seguente.

³⁵ J. E. McCormack, *Evaluation Test Of The Kaiser Permanente Hospital Waste Incinerator in San Diego*, California Air Resources Board, March 1990.

³⁶ La maggior parte delle ricerche sperimentali sono state riferite ad inceneritori industriali (Niessen, 1995); tuttavia, i risultati di questi studi sono difficili da riprodurre ed interpretare. Per analizzare la ripartizione dei metalli nelle diverse fasi dell'incenerimento di rifiuti sono state inoltre effettuate ricerche utilizzando bruciatori su scala di laboratorio e modelli di inceneritore (Linak e Wendt, 1993; Karimanal e Corridoio, 1996), che però imitano solo parzialmente le condizioni ed i processi che si verificano nelle realtà industriali. La maggior parte dei risultati specificano le quantità dei diversi metalli nei prodotti di incenerimento in termini di massa elementare del metallo o frazioni atomiche (per esempio, Reimann, 1989; Nakamura ed altri, 1996; Binner ed altri, 1997). Tali informazioni sono utili, ma spesso insufficienti per una valutazione adeguata della natura dei prodotti di incenerimento.

³⁷ L'impianto di incenerimento include due camere di combustione (primaria e secondaria), scambiatori di calore e filtri. La camera di combustione primaria (0.11 m^3) è dotata di una griglia mobile (per assicurare la miscelazione del combustibile). L'inceneritore è alimentato ad una portata di 10-13 kg/h di rifiuti ed il relativo tempo di permanenza sulla griglia varia da 20 a 30 minuti. I prodotti di combustione volatili passano nella camera di combustione secondaria, un tubo verticale isolato termicamente sia all'interno che all'esterno per impedire le perdite di calore. Il tempo di permanenza del gas di combustione nella camera secondaria è di 1-2 s. Un sistema di controllo continuo delle emissioni gassose misura le concentrazioni dell'O₂, CO e NO all'uscita della camera di combustione secondaria. Lo scambiatore di calore ha la funzione di raffreddare i gas di combustione mentre un filtro a maniche raccoglie la cenere volatile. Un ventilatore dei gas di scarico assicura un flusso gassoso continuo attraverso l'inceneritore.

³⁸ Il combustibile sintetico è stato prodotto sulla base della composizione di rifiuti solidi urbani tracciata nel corso degli anni dall'Ente protezione ambiente americano (USEPA, 1996). Sono state effettuate una serie di prove sequenziali, sulla base delle norme ASTM, per il combustibile derivati dai rifiuti (ASTM, 1996) per determinare l'umidità, la materia volatile, il carbonio fisso ed il tenore in ceneri del combustibile sintetico. Questi esami hanno provato che il combustibile sintetico imita ragionevolmente bene quello reale. Una serie di prove conformi a ASTM sono state ripetute per ogni batch di combustibile. Il confronto dei risultati della prova per differenti batch ha confermato la ripetibilità e l'uniformità delle composizioni del combustibile. Come mostrato in Tabella, il combustibile contiene Fe e SiO₂ come costituenti principali. Sono inoltre state aggiunte tracce di altre sostanze quali Al, Ni, Cr, Hg e PbO.

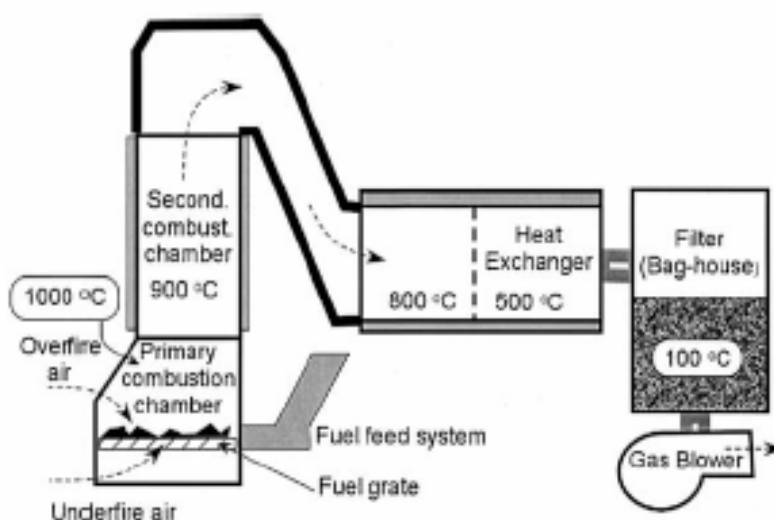


Fig. 2.15 - Diagramma schematico dell'inceneritore pilota utilizzato nello studio /11/

Municipal solid waste components	Mass%	Synthetic fuel	Mass%
Paper and Paperbound	39.2	Newsprint	35.0
Moisture	14.3	Water	20.0
Wood	17.1	Hardwood mulch	17.0
Plastics	9.1	Polyethylene	14.0
Metals Ferrous 5.6%			
Aluminum 1.4%			
Other nonferrous 0.6%			
Total	7.6	Iron	8.0
Food wastes	6.7	Animal food	5.0
Inorganic waste	1.5	Sand	1.0
Textiles	3.6		
Rubber and leather	2.9		

Tab. 2.22 - Composizione del combustibile sintetico (Thipse et al., 2001) a confronto con quella dei RSU /11/

Lo studio consiste nel campionamento e analisi dei prodotti di combustione (cenere residua, raccolta dalla griglia dell'inceneritore, volatile, trattenuta nel filtro a maniche, e flusso gassoso all'uscita del filtro) ³⁹ generati a diversi rapporti aria-combustibile ⁴⁰ e nel

³⁹ Il contenuto dei metalli nei prodotti condensati di combustione (cenere residua e volatile) è stato analizzato usando la spettroscopia di assorbimento atomico (fiamma AA, Termo Jarrel Ash, digestione del metallo usando una soluzione di acido nitrico). Per assicurare la digestione completa del metallo è stato utilizzato il metodo standard EPA 3051 (il metodo è finalizzato specificamente ad una efficace rimozione dei metalli dai campioni solidi riscaldandoli con acido nitrico in un forno a microonde). I composti metallici presenti nella cenere sono stati determinati usando un diffrattometro a raggi X (modello Phillips X).

I campioni del flusso gassoso di combustione sono stati campionati per mezzo di un campionatore manuale collegato a tre diversi differenti porte di campionamento. Per limitare la perdita e la condensazione del campione, i tubi di accumulazione del campionatore sono stati riscaldati a 110-130 ° C e ad una pressione 4-7 kPa sopra la pressione atmosferica. Il gas di combustione è stato fatto bollire attraverso una soluzione di permanganato di potassio 1.5% e in acido solforico 10% (N) (Korpiel e Vidic, 1997). Questa soluzione successivamente è stata analizzata (attraverso la spettroscopia ad assorbimento atomico), per determinare le concentrazioni di Hg, Pb e di altri metalli nel gas di combustione.

loro confronto con i risultati ipotizzati utilizzando un codice basato su condizioni di equilibrio termodinamico (Selph e Corridoio, 1992) ⁴¹.

Considerando la massa totale di ognuno dei componenti dei prodotti di combustione (ceneri residue, volanti e flusso gassoso) e le concentrazioni delle specie metalliche misurate in ciascun componente, è stata calcolata la distribuzione dei singoli metalli tra i diversi prodotti di combustione. I risultati di questo studio sono riportati nella Figura 2.16 seguente insieme ai valori predetti dai calcoli di equilibrio termodinamico e ad alcuni dati di letteratura.

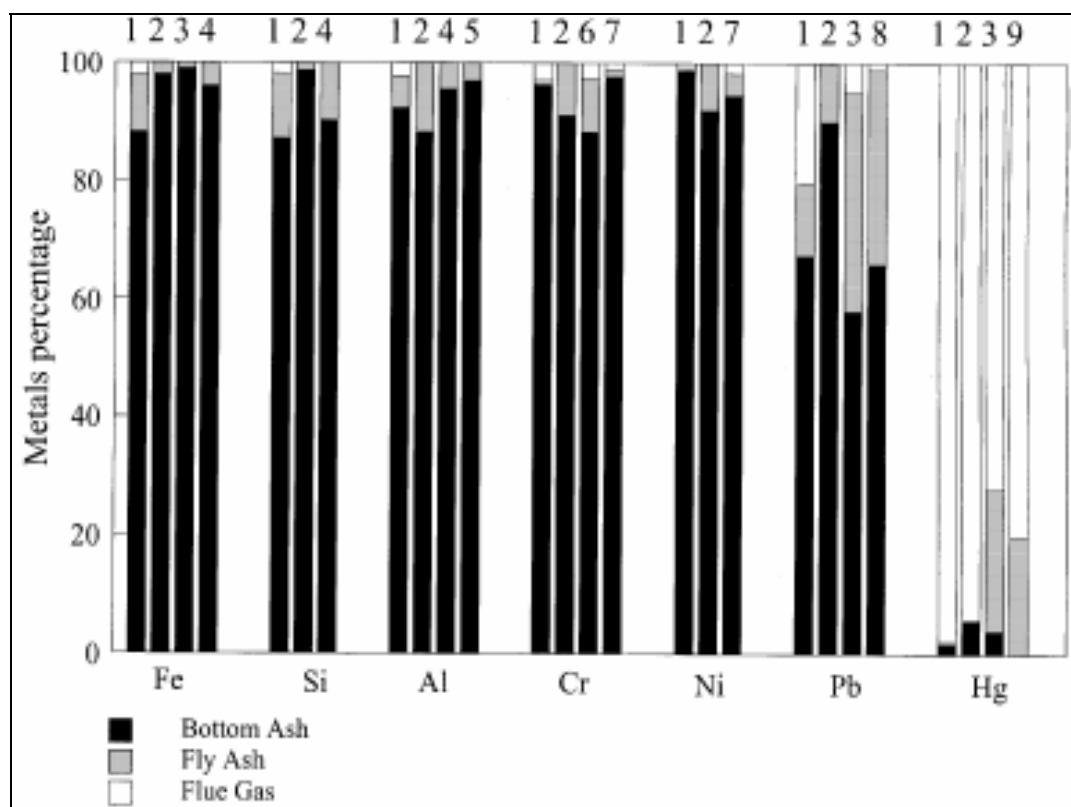


Fig. 2.16 - Distribuzione totale dei metalli nei prodotti dell'incenerimento di rifiuti: 1) risultati sperimentali della ricerca /11/; 2) valori ipotizzati da calcoli di equilibrio; 3) Brunner and Monch (1986); 4) Wang and Chiang (1999); 5) Verhulst et al. (1996) ; 6) Wey et al. (1998) ; 7) Binner et al. (1997) ; 8) Nakamura et al. (1996) ; 9) Vogt et al. (1986).composizioni sperimentali "modificate" /11/

⁴⁰ Gli esperimenti di combustione, condotti con un rapporto equivalente aria-combustibile variabile tra 0.2 e 0.3, simulano le condizioni operative che normalmente avvengono negli inceneritori (Niessen, 1995).

⁴¹ Per ogni rapporto equivalente sono stati effettuati due serie dei calcoli. Nel primo calcolo è stata determinata la temperatura adiabatica della fiamma, quindi le specie prodotte in queste condizioni. In particolare è stato ipotizzato che le specie previste, condensate alla temperatura adiabatica di fiamma, potessero essere considerate come i prodotti costituenti la cenere residua. I prodotti gassosi del primo calcolo sono stati quindi considerati come combustibile per il secondo (con la temperatura iniziale uguale alla temperatura adiabatica di fiamma), per il quale è stata stabilita una temperatura finale di 300 K. L'obiettivo del secondo calcolo è quello di confrontare la composizione e le fasi delle specie prodotte con quelle determinate sperimentalmente analizzando la cenere volatile ed i gas di combustione emessi dall'inceneritore.

Si nota che per tutti i metalli, eccetto che per il Ni, i dati sperimentali della ricerca /11/ presentano un contenuto di specie metalliche nell'emissione gassosa maggiore rispetto ai valori risultanti da altri studi. La ragione può essere dovuta ai diversi sistemi d'abbattimento utilizzati, filtri a manica nello studio in questione, elettrofiltri nella maggior parte degli esperimenti a cui si riferiscono i dati di letteratura ⁴². E' dunque possibile che alcune di queste particelle riescano ad oltrepassare i filtri a manica e rimanere come aerosols nel flusso gassoso⁴³.

In altri studi Morseli ⁴⁴ afferma che Cr e Mn sono ritenute soprattutto dalle scorie (il 70%), mentre Pb, Zn e As sono ugualmente distribuite tra scorie e ceneri volanti; la parte di questi metalli presente nell'emissione gassosa costituisce solo una piccola frazione (inferiore al 5%); per la relativamente alta tensione di vapore, l'Hg è predominante in fase gassosa nell'effluente in uscita dal camino⁴⁵.

In uno studio /12/ effettuato su di un impianto d'incenerimento di rifiuti (provvisto di un sistema d'abbattimento a ciclone), è stata trovata una distribuzione di particolato di forma bimodale. Le due classi consistono in particolato fine ("fine mode", particelle con diametro aerodinamico medio variabile tra 0.1-0.2 μm) e grossolano ("coarse mode", particelle con diametro aerodinamico medio variabile tra 6-10 μm). Mentre alcuni elementi, quali Mg, Al, Cl, Ti, e Fe, sono presenti solo nel particolato grossolano, lo Zn, il Na, il K, il Cd, il Pb e lo S si presentano invece in forma bimodale, con percentuali di S e Cd rispettivamente del 90% e del 62-77% nel particolato fine.

Analogamente nello studio effettuato in Taiwan /4/ nei due inceneritori di RSU (Vedi paragrafo 2.1) i risultati indicano che le concentrazioni di Zn, Pb e Cu nel flusso gassoso, all'ingresso dei sistemi d'abbattimento, sono di forma bimodale (fine e grossolana), con l'80% della massa di questi metalli costituito da particolato fine di dimensioni dell'ordine di 2 (μm). Tali particelle fini sono formate parzialmente dall'agglomerazione di particelle di dimensioni inferiori e in parte dalla conversione di gas e vapori in particelle.

⁴² I precipitatori elettrostatici presentano una efficienza maggiore nel bloccare le particelle fini e ultrafini.

⁴³ Tali particelle fini, catturate durante il campionamento del flusso gassoso, possono essere analizzate tramite misure di spettroscopia di assorbimento atomico, in modo da rilevare l'aumento di concentrazione delle specie metalliche presenti nel gas.

⁴⁴ L. Morseli, S. Zappoli, S. Militerno, The presence and distribution of heavy metals in municipal solid waste incinerators, *Toxicol. Environ. Chem.* 37(1993), 139–145.

⁴⁵ Vogg (H. Vogg, Behavior of metals in the incineration of municipal wastes, *Int. Chem. Eng.* 27 (1987) 177–182) indica che più del 66% del mercurio nel flusso gassoso potrebbe penetrare attraverso i sistemi di abbattimento e quindi essere rilasciato in atmosfera.

Nella Figura 2.17 è riportata la concentrazione rispettivamente di Zn, Pb e Cu in funzione del diametro aerodinamico di taglio delle particelle campionate all'ingresso dei sistemi d'abbattimento.

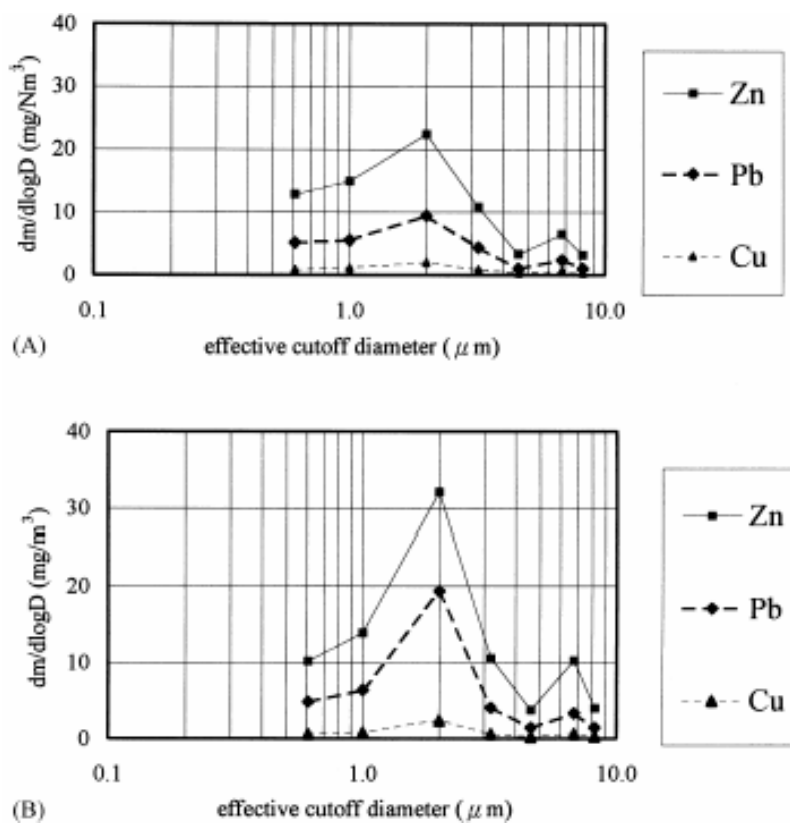


Fig. 2.17 - Concentrazione di Zn, Pb e Cu in particelle di diverse dimensioni campionate nel flusso gassoso a monte dei sistemi di abbattimento di due inceneritori di RSU (A e B) siti in Taiwan /4/

Si noti che per entrambi gli inceneritori considerati, la concentrazione di Zn è maggiore di quella del Pb mentre questa a sua volta è maggiore di quella del Cu.

2.4 Forma delle PM

La struttura morfologica delle particelle congiuntamente alla composizione fisica e alle dimensioni può costituire un importante elemento di identificazione delle stesse (Vedi Tabella 2.23 seguente).

La forma delle particelle, inoltre, determinando diverse aree e densità superficiali, può essere direttamente correlata con la loro natura e con la valutazione di rischio per salute umana ⁴⁶/13/.

⁴⁶ In dipendenza dalla forma, il PM può diventare un mezzo assorbente o adsorbente più o meno buono per i composti tossici pericolosi e cancerogeni, oltre che determinare diversi modi di interazione con il corpo umano.

Particle group	Chemical criteria based on relative X-ray intensities [sum of net counts of elements with $11 \leq Z \leq 82 = 100\%$]	Typical morphology
Sea salt and aged sea salt	Cl + Na + S > 85%	Mostly aged particles with irregular shapes
Ammonium sulfates	S > 85%, beam damage	Mostly droplet shape
Alumosilicates	Al + Si > 60%	Spherical fly-ashes and irregular soil particles
Silica	Si > 90%	Spherical fly-ashes and irregular soil particles
Metal oxides/hydroxides	Metals (Al, Ti, Mn, Fe, Cu, Ni, Zn or Pb) > 80%	Spherical fly-ashes and irregular soil particles
Calcium sulfates	Ca > 30% and S > 40%	Plates, often sharp edges
Carbon-rich particles (C > 25%)	Criteria based on morphology, beam resistance and on relative X-ray intensities [sum of net counts of elements with $6 \leq Z \leq 82 = 100\%$]	
Soot	Morphology	Fractal like agglomerates of spherical primary particles
Biological	Morphology and/or characteristic minor elements (Na, Mg, P, S, Cl, K and Ca)	Highly variable morphology, some characteristic spores etc.
Carbon/sulfate mixed particles	S > 15% and/or morphology, beam damage	Droplet shape with inclusions
C _{rest}	Rest of carbon-rich particles	Highly variable morphology

Tab. 2.23 - Caratteristiche chimiche e morfologiche delle particelle (Ebert et al. 2004)

Come dimostrato in letteratura, infatti (Crofton et al., 1989, Lanone, 2006), esiste una correlazione dell'azione patogena, non solo con la composizione chimica delle fibre o particelle respirate, ma ancora di più con la forma tridimensionale di queste.

A causa delle possibili differenti vie di formazione (reazione chimica nell'atmosfera, nucleazione, condensazione, coagulazione, processi che coinvolgono le nubi) il PM mostra una vasta gamma di forme e distribuzione dimensionale (Vedi Figura 2.18 seguente).

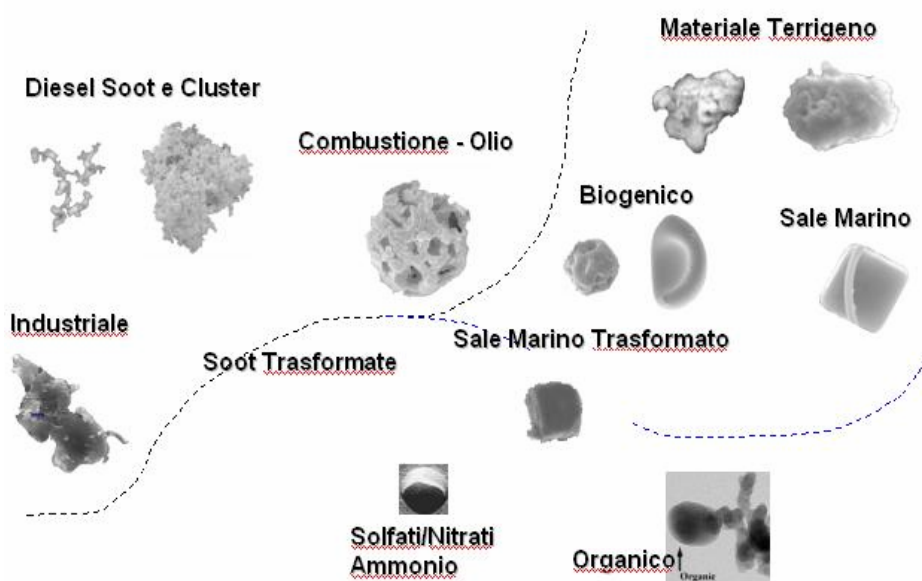


Fig. 2.18 - Forma di diverse particelle di particolato
(Tratto da Management of air quality: a methodology for fine particulate monitoring and control, C. Grassi, L. Tognotti AIDIC/GRICU 2006 Venice-Italy)

La Figura 2.19 mostra esempi di particelle di particolato prelevate dall'atmosfera di aree urbane in varie località della Toscana; in particolare nella Figura 2.19-b è rappresentato l'immagine di un campione di aria rilevata nella stazione di qualità dell'aria ubicata in Arezzo, Via Fiorentina.

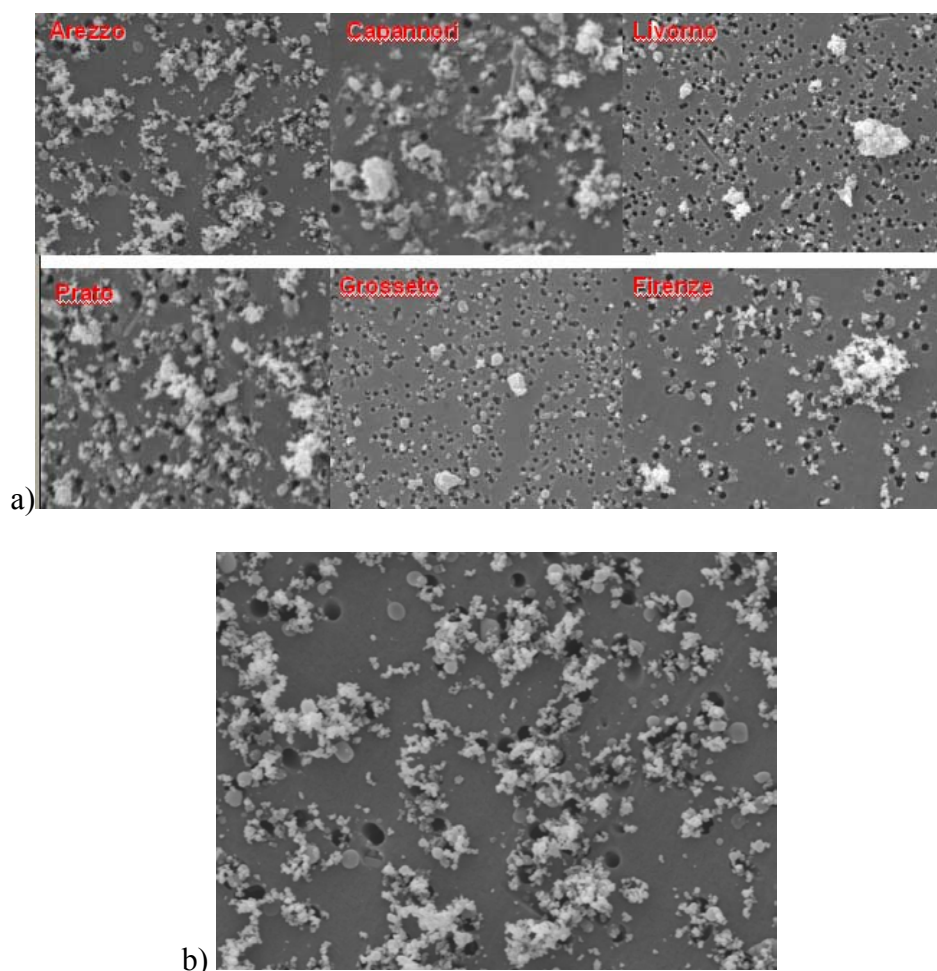


Fig. 2.19 - Immagine di particelle di particolato in aria prelevate da varie località della Toscana (a) e ingrandimento dell'immagine riferita alle particelle di PM10 prelevate dalla stazione di qualità dell'aria ad Arezzo, Via Fiorentina (b)

Uno studio effettuato da Esbert /14/ su particelle di PM10, analizzate attraverso un microscopio a scansione elettronica SEM corredato da un sistema di microanalisi EDS, ha evidenziato la composizione e la struttura morfologica di molteplici tipologie di PM10, riuscendo ad identificarne anche le possibili origini. Nella Figura 2.20 si possono apprezzare le immagini delle singole particelle insieme alla loro analisi elementare. In particolare si evidenziano con la lettera (a) una particella di ceneri volatili da combustione, con la lettera (b) particelle di origine organica naturale, probabilmente pollini, con la lettera (c) particella ferrosa probabilmente proveniente da combustione del carbone e infine con la lettera (d) particella di alluminosilicati.

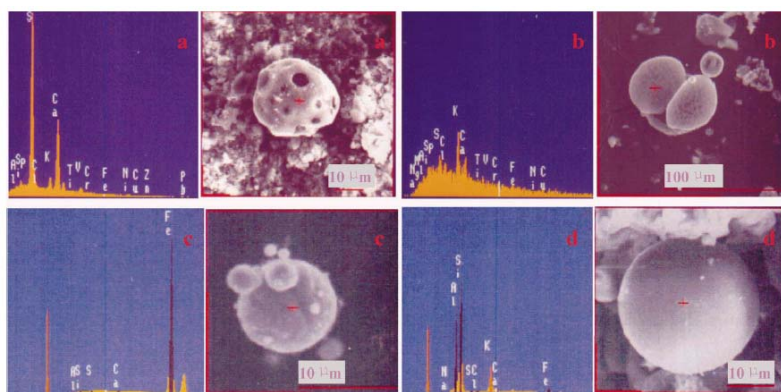
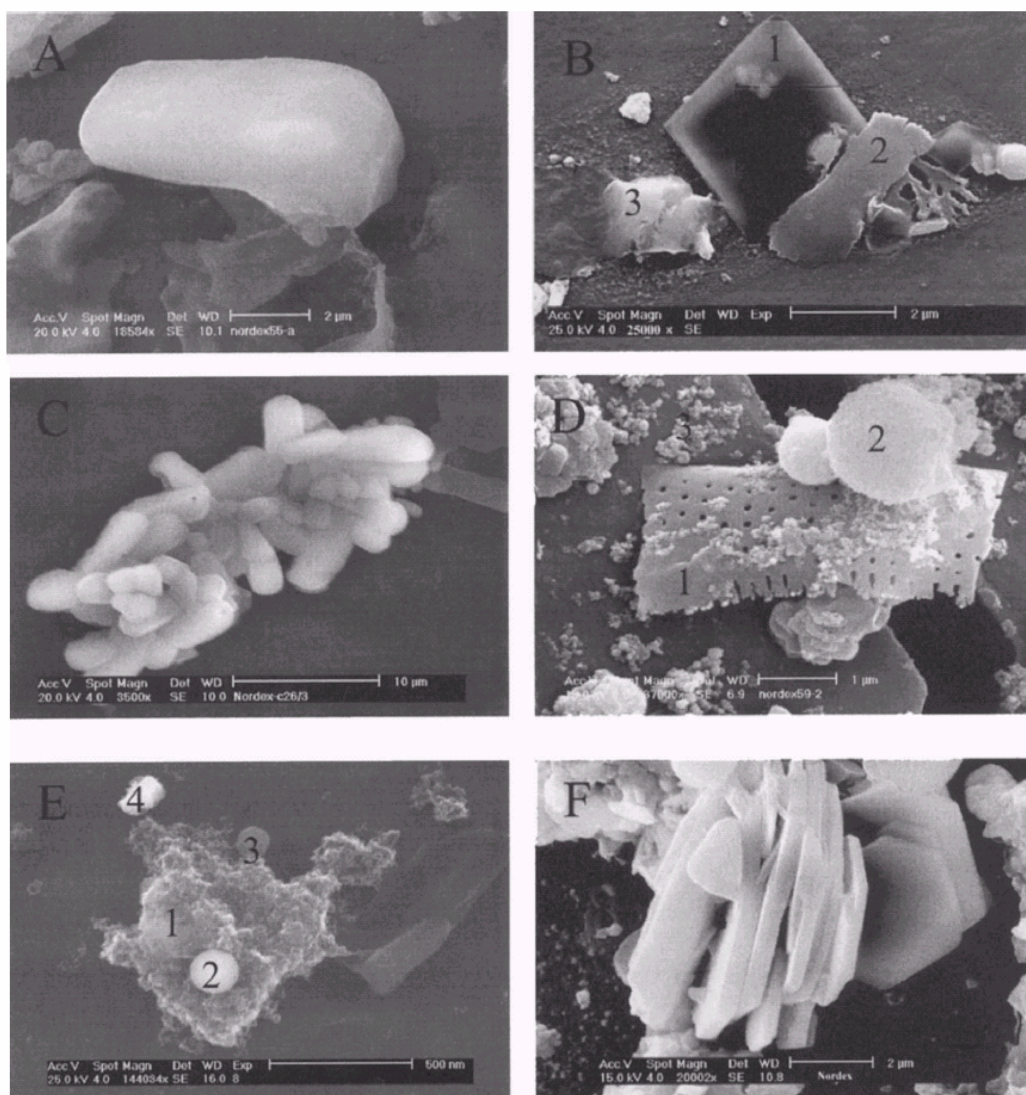


Fig. 2.20 - Immagini ed analisi a raggi X di alcune particelle /14/

Sempre con metodologia analoga sono state analizzate le particelle identificando, oltre alla composizione chimica, anche le dimensioni e la morfologia. Nelle Figure 2.21 seguenti si riportano i risultati più significativi delle analisi di particelle raccolte nell'isola di Helgoland, in Germania, nell'Ottobre del 1996 (Ebert et al. 2000).



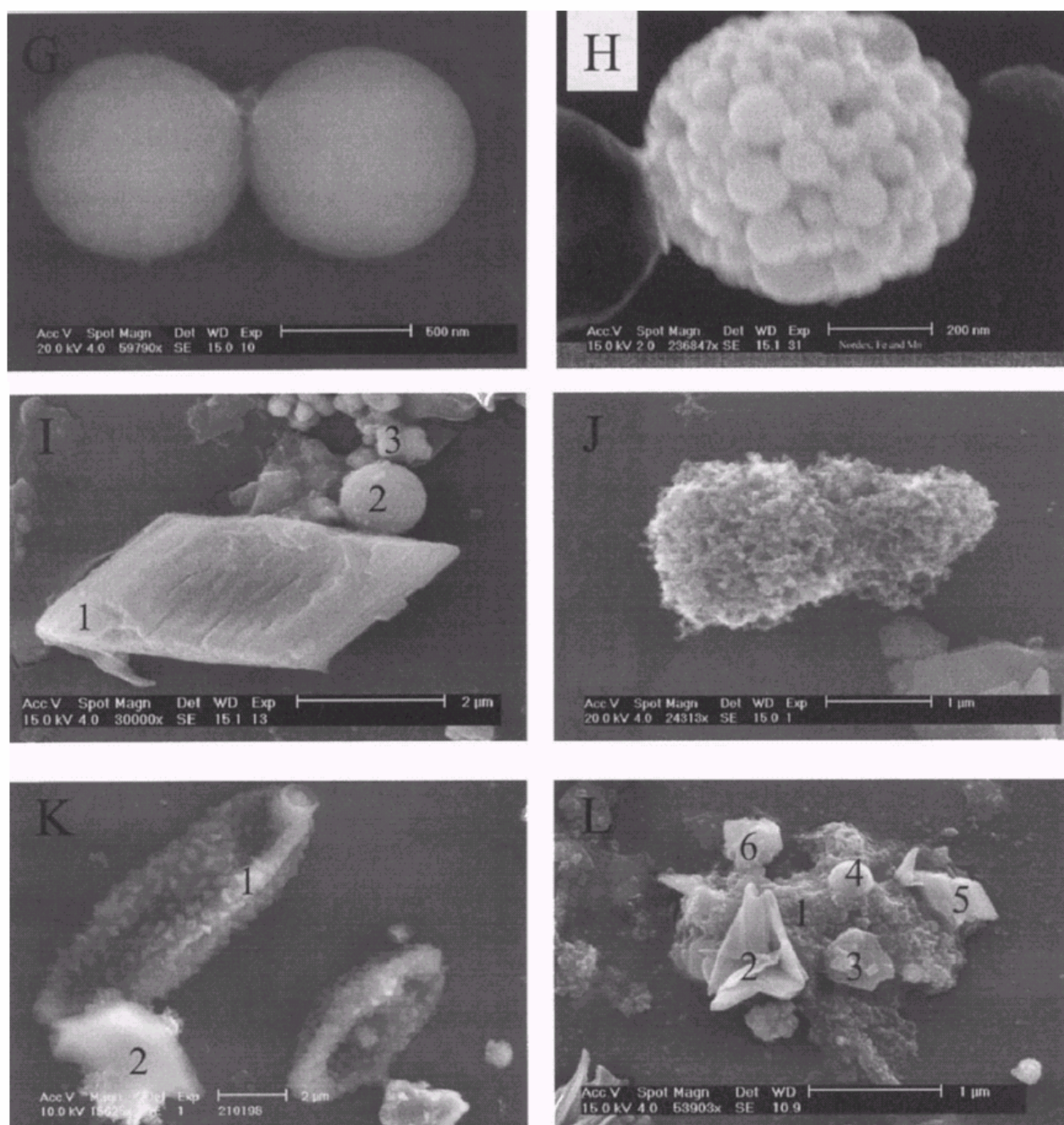


Fig. 1(A-F). Secondary electron image of North Sea aerosol particles: (A) Irregularly shaped sea-salt particle; (B) sea-salt particle with typical cubic morphology (1), irregularly-shaped sea-salt particle (2), and aluminosilicate particle (3); (C) aged sea-salt particle; (D) biological particle (1), Si-rich fly ash particle (2), and various soot particles (diameter of primary particles below 100 nm); (E) soot agglomerate (1) with aluminosilicate particles (2, 4), and carbonaceous material (3); (F) aluminosilicate particle (clay mineral); (G) two aluminosilicate fly ash particles; (H) agglomeration of iron oxide spheres; (I) calcium sulphate (presumably gypsum) particle (1), spherical iron oxide particle (2), and titanium oxide particle (3); (J) typical soot agglomerate; (K) biological particle (1) and sea-salt (2); (L) agglomerate of carbonaceous material (1, 2), aluminosilicates (3), Si-rich fly-ash (4), and calcium sulphate (5, 6).

Fig. 2.21 - Immagini ed analisi a raggi X di alcune particelle /14/

In una ricerca sperimentale effettuata sulle ceneri volatili di un inceneritore a scala pilota da 140000 Btu/h alimentato da un combustibile sintetico rappresentativo dei RSU /15/, i risultati delle analisi ⁴⁷ mostrano, come evidenziato nella Figura 2.22, una certa varietà di forma delle particelle, anche in questo caso correlabile alla loro composizione chimica e alle loro dimensioni.

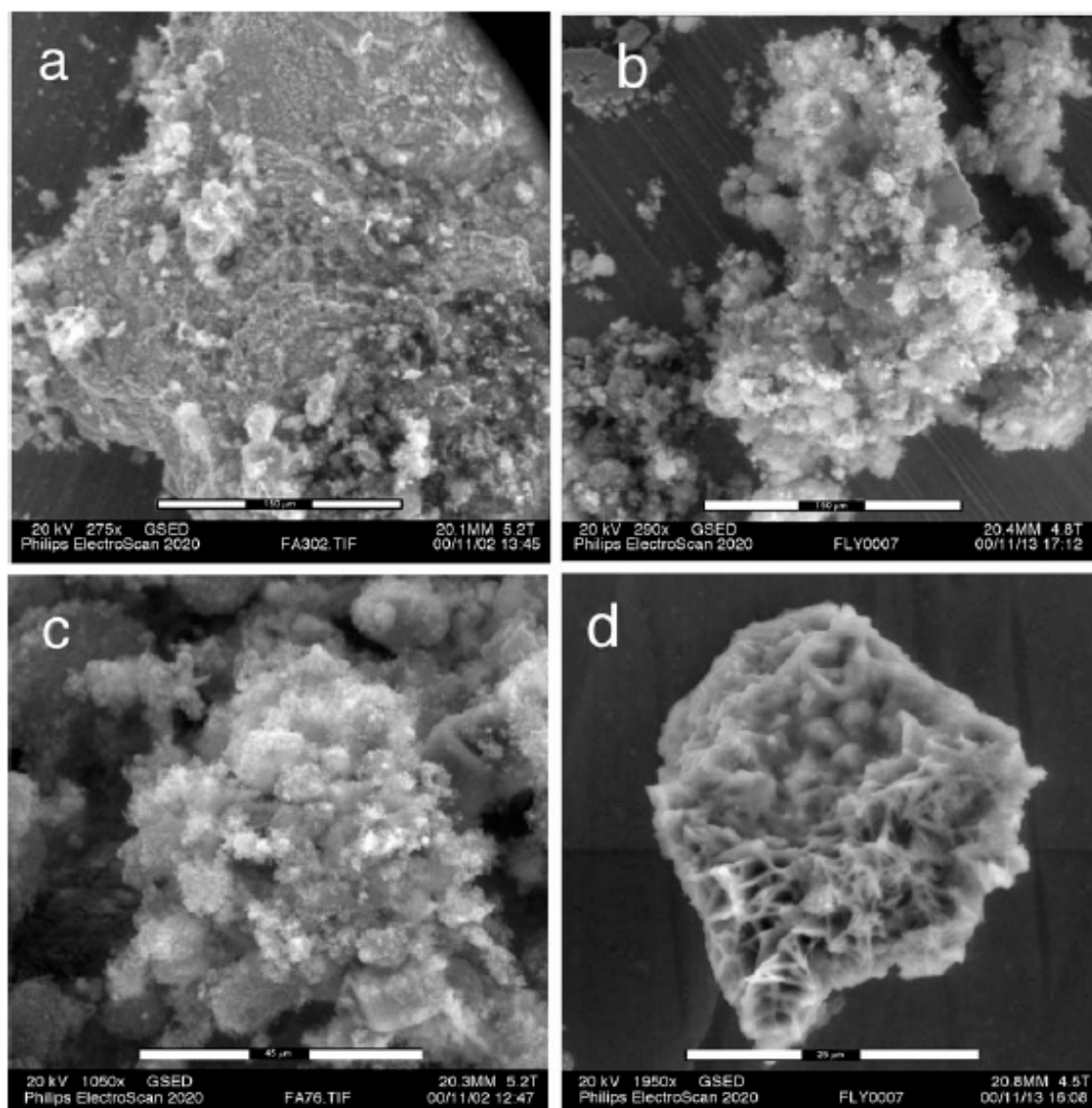


Fig. 2.22 - Immagini al SEM di diverse particelle di ceneri volatili /15/

Una tipica immagine di una grande particella è mostrata in Figura 2.22-a; il cuore monolitico, formato essenzialmente da Fe, Ni e Cr, indica che l'origine della stessa non è imputabile a fenomeni di aggregazione di particelle di dimensioni inferiori, che invece avvengono negli strati più superficiali, come mostrato dalla struttura morfologica stratificata della superficie.

⁴⁷ Per studiare la morfologia delle particelle è stato usato un sistema SEM-EDS

Un'immagine di una tipica particella di dimensioni comprese nell'intervallo 150–300 μm è invece mostrata in Figura in 2.22-b. In questo caso, il nucleo si presenta cristallino mentre particelle di dimensioni inferiori (10-30 μm) sono attaccate alla superficie; questo tipo particelle non contiene Fe, mentre sono ricche di elementi tossici e volatili, quali Hg e Pb. Particelle di dimensioni inferiori sono rappresentate nelle Figure 2.22-c e 2.22-d. Mentre quelle con diametro compreso tra 75–150 μm (Vedi Figura 2.22-c) sono costituite da una parte centrale formata da cristalli rettangolari di varie dimensioni e da particelle sferiche (di dimensioni dell'ordine del micron) attaccate a quelle superficiali, quelle di dimensioni ancora più piccole (intorno a 25 μm) sono costituite solo da un'unica forma cristallina con struttura porosa, senza presentare fenomeni di agglomerazione.

Dal punto di vista chimico il primo tipo di particelle è costituito essenzialmente da Al, mentre le altre da Al e da Si.

In seguito alle analisi effettuate per mezzo di sistemi SEM-EDX, per caratterizzare la struttura morfologica delle particelle si ricorre generalmente ai seguenti parametri di forma:

- Area (numero di pixels costituenti l'immagine della particella)⁴⁸;
- Angolo tra l'asse verticale e l'asse maggiore dell'ellisse equivalente della particella (ad es. un'ellisse con la stessa area);
- Area effettiva /Area rettangolo equivalente: rappresenta il rapporto tra l'area della singola particella e quella di una "scatola" immaginaria che la racchiude;
- Area (poligonale): area del poligono che definisce il contorno della particella;
- Aspetto: rappresenta il rapporto tra l'asse maggiore e l'asse minore dell'ellisse equivalente (di uguale superficie) alla forma della particella;
- Diametro medio (Average Diameter): lunghezza media del diametro misurato ad intervalli di 5° intorno al baricentro di ogni particella;
- Altezza, lunghezza e profondità del più piccolo parallelepipedo che al suo interno include completamente la particella;
- Diametro (massimo/minimo): segnala la lunghezza della linea più lunga/più corta che unisce due punti del profilo e che passa attraverso il centro di massa;
- Diametro (medio): la lunghezza media dei diametri misurati ad intervalli di 2° che uniscono due punti del profilo e che passano attraverso il centro di massa;

⁴⁸ Nel caso in cui siano presenti cavità, queste possono essere escluse dal conteggio considerando solo i pixels aventi un valore di intensità compreso entro un determinato range.

- Dimensione frattale (del profilo della particella): in prima approssimazione rappresenta una misura che consente di descrivere in che modo l'oggetto riempie lo spazio in cui è contenuto; misura la prominenza delle irregolarità della Figura frattale quando osservata ad una scala molto piccola ⁴⁹;
- Eterogeneità: segnala la frazione di pixel che variano più di 10% dall'intensità media dell'oggetto;
- Numero, forma e superficie di eventuali cavità all'interno della particella;
- Raggio Massimo / Minimo: segnala la distanza massima / minima tra la posizione baricentrica del pixel di ogni oggetto ed il relativo perimetro;
- Rapporto tra Raggi: segnala il rapporto fra il raggio massimo ed il raggio minimo per ogni oggetto, come determinato da Raggio massimo/Raggio minimo;
- Densità Ottica Integrata (IOD): rappresenta l'intensità/densità media di ogni particella;
- Perimetro (Perimeter 2): altra misura per segnalare la lunghezza del profilo di ogni particella ⁵⁰;
- Perimetro (Convesso): segnala il perimetro del profilo convesso di ogni particella;
- Perimetro (Ellisse): segnala il perimetro dell'ellisse che circonda il profilo di ogni oggetto-particella;
- Perimetro (Rapporto): segnala il rapporto tra il perimetro convesso ed il perimetro del profilo di ogni oggetto;
- Per - Area: costituisce il rapporto fra la zona dell'oggetto-particella considerata rispetto a quello dell'intera zona in esame.
- Rotondità: rappresenta la rotondità di ogni oggetto, come determinata dalla seguente formula: $(\text{Perimetro}) / (4 * p * \text{Area})$ ⁵¹. Gli oggetti circolari avranno una rotondità = 1; le altre Figure avranno una rotondità > 1;
- Densità massima / minima: segnala l'intensità o la densità massima / minima all'interno dell'oggetto;
- “Feret Diameter”: rappresenta la distanza tra due tangenti parallele prese a due lati opposti della particella.

⁴⁹ La Dimensione Frattale è quella proprietà che definisce propriamente i frattali: un frattale è un oggetto con dimensione frattale maggiore di 1. La Dimensione Frattale è quella frazione di area di un piano che viene ricoperta da una curva frattale, aumentata di un'unità.

⁵⁰ In caso di cavità, i perimetri dei fori possono o meno essere aggiunti al perimetro dell'oggetto-particella.

⁵¹ In letteratura, fermo restando significato, si possono ritrovare diverse definizioni per uno stesso parametro. Ad esempio un'altra definizione di rotondità $/16/$ è la seguente: $\sqrt{4 A / \pi L^2}$ dove L rappresenta la lunghezza mentre A l'area della particella.

Un esempio di due parametri morfologici delle particelle in funzione del diametro delle loro dimensioni è riportato nei grafici della Figura seguente; nella stessa Figura viene mostrata la forma tipica delle particelle in funzione dell'origine delle stesse.

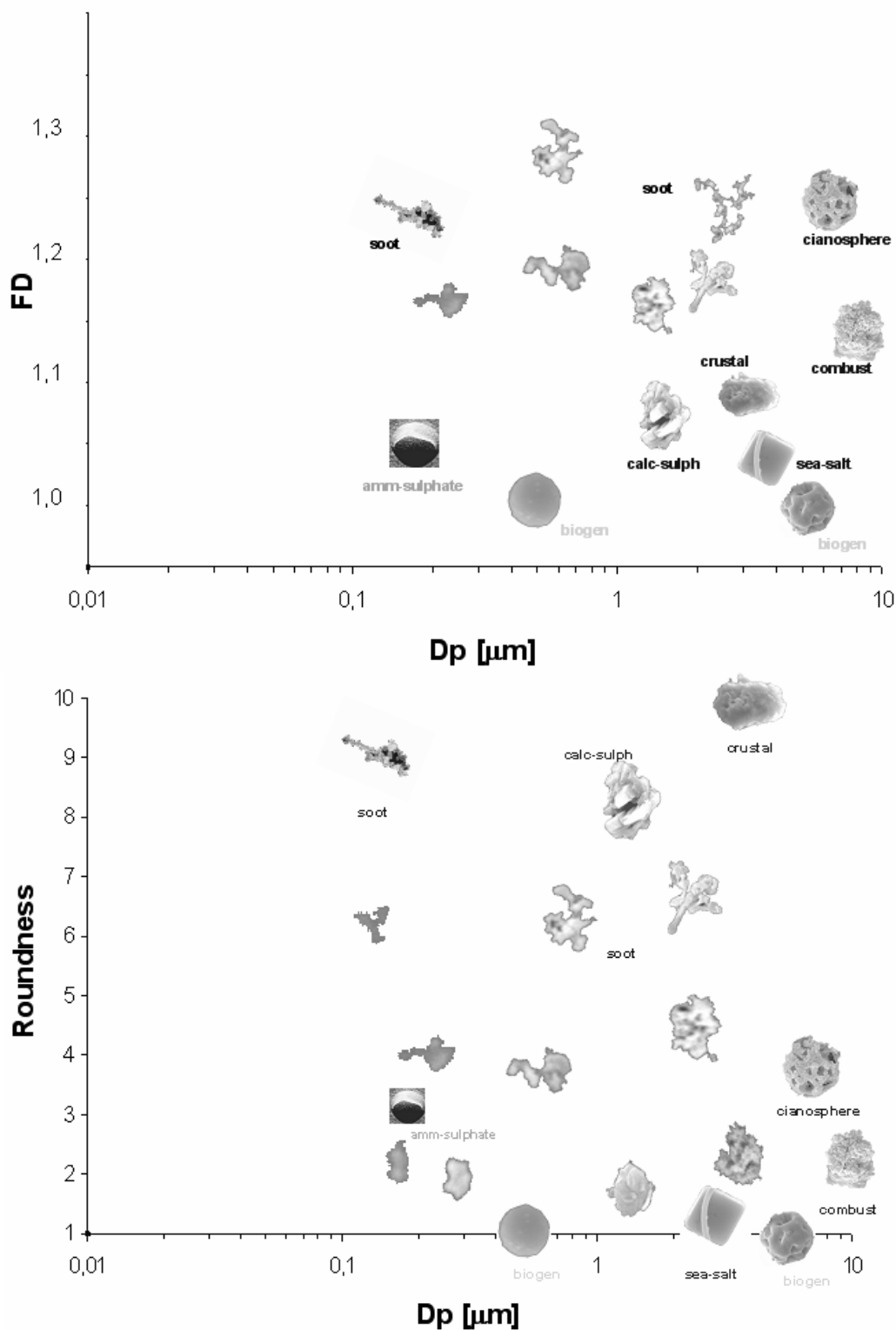


Fig. 2.23 - Dimensione frattale e rotondità di particelle di particolato di diversa natura in funzione delle dimensioni delle stesse (Tratto da *Management of air quality: a methodology for fine particulate monitoring and control*, C. Grassi, L. Tognotti AIDIC/GRICU 2006 Venice-Italy)

Altri parametri utilizzati per la caratterizzazione delle particelle sono riportate nella Tabella seguente /16/ dove:

- il diametro di Waddel corrisponde al diametro di una circonferenza con la stessa area della particella considerata;
- la circolarità equivale alla sfericità ed è una funzione del perimetro rispetto all'area;
- il fattore di forma è una funzione sia del perimetro che dell'area (quando il perimetro aumenta il fattore di forma diminuisce e aumenta l'irregolarità della particella);
- la rotondità, simile al fattore di forma, utilizza la lunghezza invece del perimetro (la definizione matematica diventa equivalente solo per forme circolari);
- la convessità che rappresenta il rapporto tra il perimetro convesso e quello effettivo, dove per perimetro convesso si intende la lunghezza più corta che lega tutti i punti toccati dal diametro di Feret.

variables	definition	variability range	notes
Waddel diameter	$\sqrt{4A/\pi}$	0 – ∞	
roundness	$\sqrt{4A/\pi L^2}$	1 – ∞	1 = circle ∞ = irregular shape
circularity	$P/2\sqrt{\pi A}$	1 – ∞	1 = circle ∞ = irregular shape
form factor	$4\pi A/P^2$	0–1	1 = circle 0 = irregular shape
convexity	P_{conv}/P	0–1	

A indicates the particle area, L stands for length, P perimeter, and P_{conv} the convex perimeter.

Tab. 2.24 –Definizione dei parametri morfologici utilizzati per la caratterizzazione delle particelle /16/

Nel seguito si riportano, a titolo di esempio, due Tabelle in cui sono indicati alcuni valori dei parametri morfologici sopra riportati. I dati si riferiscono a una ricerca svolta sulle ceneri volatili di un inceneritore di rifiuti solidi urbani /16/; i risultati sono stati riportati per classi di particelle, suddivise in diversi gruppi (o “cluster”) sulla base di criteri di similarità dei diversi parametri morfologici. Si osserva (Vedi Tabella 2.25) che per particelle di dimensioni inferiori a 6 μm , la diminuzione della convessità comporta l'aumento del diametro di Waddel; ciò è dovuto alla maggiore area superficiale delle particelle piccole rispetto a quelle di dimensioni maggiori, principalmente coinvolte da fenomeni di condensazione che generalmente riducono l'irregolarità della forma del perimetro ⁵². Più in particolare, per le particelle di dimensioni comprese nell'intervallo 0.2-2 μm (Vedi Tabella

⁵² Elevati valori di convessità generalmente corrispondono a processi di condensazione.

2.26), il 75% delle particelle caratterizzate dalla presenza di rame appartengono alla stessa classe (C1 nella Tabella 2.26), ad indicare il comune processo di formazione ⁵³.

variables	C1	C2	C3	C4	C5
Waddel diameter	1.32	6.16	9.87	14.99	20.79
roundness	0.51	0.42	0.40	0.38	0.40
circularity	1.57	1.69	2.12	2.60	2.56
form factor	0.46	0.39	0.28	0.22	0.20
convexity	0.80	0.80	0.68	0.59	0.57

All the reported values are pure numbers except for the Waddel diameters that are expressed in microns.

Tab. 2.25 - Valori di alcuni parametri morfologici utilizzati per la caratterizzazione delle particelle di cenere volatile /16/

variable	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Waddel diameter	1.30	1.59	0.86	0.34	0.33	0.45	0.54	1.15
roundness	0.63	0.47	0.50	0.50	0.35	0.63	0.44	0.40
circularity	1.21	1.55	1.48	1.67	3.17	1.25	2.38	1.91
form factor	0.68	0.42	0.46	0.37	0.10	0.65	0.18	0.28
convexity	0.93	0.81	0.82	0.74	0.47	0.89	0.55	0.71

All the reported values are pure numbers except for the Waddel diameters that are expressed in microns.

Tab. 2.26 - Valori di alcuni parametri morfologici utilizzati per la caratterizzazione delle particelle di cenere volatile di diametro compreso nell'intervallo tra 0.2-2 μm /16/

⁵³ Rispetto alle restanti, la classe C1 della Tabella 2.26 è infatti caratterizzata da un basso valore di circolarità ed alti valori di convessità e di fattore di forma. E' lecito supporre che le particelle contenenti alte percentuali di rame, presentando generalmente forme più circolari e profili regolari, siano principalmente originate da processi di condensazione.

3. L'INDAGINE AMBIENTALE SULLA PROVINCIA DI AREZZO

3.1 Scopi del lavoro

L'inquinamento da PM₁₀ è una realtà fenomenologica estremamente complessa, che dipende da numerosi fattori: meteorologia, sorgenti emissive, orografia, utilizzo del territorio, etc. Inoltre, al contrario degli altri inquinanti principali, la cui composizione è nota, il PM₁₀ ha una composizione molto variabile, comprendendo una grande varietà di composti, organici o inorganici, emessi tal quali o formati in atmosfera in seguito a reazioni chimiche (aerosol secondari)⁵⁴.

Acquisire informazioni sulla concentrazione e la distribuzione dimensionale del flusso uscente dai sistemi di abbattimento di particolato è importante sia per la progettazione dei sistemi di controllo delle emissioni per i nuovi impianti che per valutare l'efficienza di rimozione di tali sistemi negli impianti esistenti. Nonostante che per la caratterizzazione delle emissioni di PM originate dai processi di combustione siano stati sviluppati diversi metodi e strumenti di campionamento, confrontare e correlare risultati ottenuti utilizzando metodi diversi presenta notevoli difficoltà. Infatti le differenze nelle misure di concentrazione eseguite con strumentazioni diverse generalmente si assestano su valori dell'ordine di $\pm 100\%$ (K.R. Spurny, *Methods of aerosol measurement before the 1960s*, *Aerosol Sci. Technol.* 29 (1998) 329–349).

Va sottolineato inoltre che, per il materiale particolato, la normativa vigente (DM 60 del 2 aprile 2002, che recepisce quella europea in materia di qualità dell'aria), fissa limiti esclusivamente per il PM₁₀, come: valore medio misurato nell'arco di 24 ore di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superare più di 35 volte all'anno e come valore limite di $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media annuale. Per quanto riguarda le emissioni in atmosfera la normativa (D. Lgs. 152/06 e D. Lgs. 133/05), invece, stabilisce limiti soltanto per le PTS⁵⁵.

Nell'ambito delle azioni volte ad acquisire le informazioni per approfondire il complesso fenomeno dell'inquinamento da PM in aria ambiente, la Provincia di Arezzo ha promosso un progetto di ricerca, dal titolo: *“Indagini ambientali nella Provincia di Arezzo per la caratterizzazione di polveri da impianti industriali”* finalizzato allo studio, in particolare, di una categoria di sorgenti emissive di PM individuata sul territorio ovvero le

⁵⁴ E' da notare che gli ossidi di azoto e di zolfo, due classi tra i più comuni inquinanti, possono trasformarsi anch'essi in aerosol secondario (PM₁₀ o PM_{2,5}).

⁵⁵ La mancanza di una base sperimentale per la valutazione della frazione fine rispetto al particolato totale nelle emissioni dai camini industriali (le serie storiche relative alle misure di PM₁₀ sono molto recenti) introduce una notevole incertezza negli studi delle ricadute.

polveri emesse da impianti industriali. Tale progetto è stato svolto nell'ambito di una collaborazione tra il Dipartimento ARPAT di Arezzo e il Dipartimento di Ingegneria Meccanica Nucleare e della Produzione dell'Università di Pisa.

3.2 Individuazione delle industrie per il monitoraggio

Visto l'aumentato interesse della collettività in relazione alle problematiche riguardanti le polveri sottili, questo progetto vuole fornire un ulteriore contributo al loro studio in particolare per la Provincia di Arezzo.

Poiché le polveri sottili di dimensioni inferiori (quelle più pericolose per la salute umana) sono in larga parte originate dai processi di combustione, l'indagine è stata svolta sulle emissioni di particolato di tre aziende di incenerimento dei rifiuti che, per potenzialità degli impianti, possono essere considerate tra le più rilevanti di quelle presenti nel territorio aretino.

Per avere un quadro più completo ed eterogeneo, gli impianti allo studio sono stati scelti sulla base di diversi criteri:

- Tipologia di impianto (forno a griglia, statico, o rotativo);
- Sistemi di abbattimento (filtri a maniche, elettrofiltri, etc.);
- Tipologia di materiale incenerito (RSU, rifiuti speciali pericolosi e non pericolosi, rifiuti ospedalieri, CDR, recupero metalli preziosi, etc.).

Alla luce delle suddette considerazioni sono stati quindi individuati quattro impianti:

1. Impianto di incenerimento di Rifiuti Solidi Urbani (AISA, emissione E1, ubicato in località S. Zeno);
2. Impianto di incenerimento di Rifiuti Ospedalieri Trattati e Rifiuti Speciali Pericolosi e Non Pericolosi (CHIMET S.p.A., emissione DC0002, ubicato in località Badia al Pino);
3. Impianto di incenerimento di Rifiuti Speciali Pericolosi e Non Pericolosi per recupero metalli preziosi (CHIMET S.p.A., emissione BC0006, ubicato in località Badia al Pino);
4. Cementificio, forno di cottura clinker con utilizzo di CDR quale combustibile (COLACEM S.p.A., emissione C1, ubicato in località Begliano, Rassina).

3.3 Le caratteristiche degli impianti

3.3.1 AISA: impianto di incenerimento rifiuti solidi urbani /1/

L'impianto integrato comprensoriale di smaltimento rifiuti, situato nella zona periferica del Comune di Arezzo, località S. Zeno (coordinate UTM X = 728346.27 m e Y=

4812490.19 m, vedi Figura 3.1), è stato autorizzato al recepimento dei flussi di rifiuti solidi urbani ed assimilati con Deliberazione della Giunta Provinciale di Arezzo n. 868 del 05/05/1994.



Fig. 3.1 - Ubicazione impianto AISA

Il Piano Provinciale di Gestione Rifiuti prevede questo impianto quale struttura principale del sistema di smaltimento rifiuti dell'Ambito Territoriale Ottimale (ATO 7)⁵⁶.

L'insieme dei cicli tecnologici di trattamento del rifiuto nell'impianto, del quale nella Figura 3.2 è riportata una rappresentazione schematica, sono i seguenti:

- Ricezione dei rifiuti;
- Selezione meccanica dei Rifiuti Solidi Urbani (RSU) ed assimilati agli urbani;
- Incenerimento, con recupero d'energia, della frazione a più alto potere calorico del rifiuto trattato dalla selezione meccanica (sovvallo);
- Trattamento dei fumi di combustione;
- Compostaggio della frazione organica estratta dalla selezione meccanica (sottovaglio);
- Compostaggio della matrice organica selezionata all'origine.

⁵⁶ Il Piano Provinciale di Gestione Rifiuti prevede che all'impianto di S.Zeno siano conferiti rifiuti urbani prodotti dai Comuni dell'ATO7, con esclusione dei Comuni del Valdarno e di Sestino.

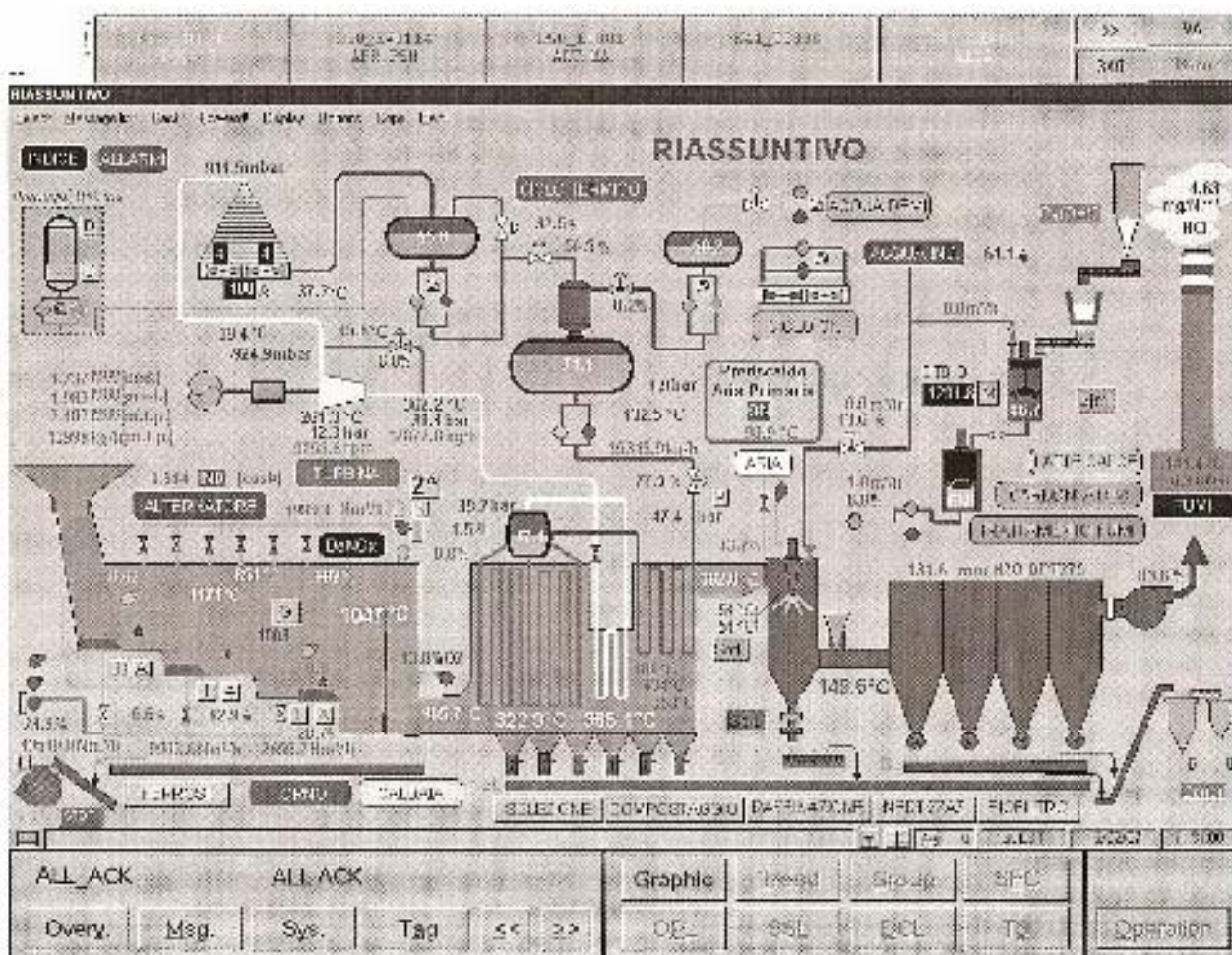


Fig. 3.2 - Rappresentazione schematica dell'impianto AISA

Il processo di incenerimento, con recupero energetico, è autorizzato con Provvedimento Dirigenziale n. 228/EC del 28/12/2001, che prevede un quantitativo annuo massimo da incenerire di 40.000 t (circa 120 t/die).

Il processo di combustione avviene su forno a griglia, suddiviso in tre moduli, formati ciascuno da sezioni alternativamente fisse e mobili. Le griglie sono raffreddate dall'aria primaria (comburente) mentre dalla volta viene insufflata aria secondaria (di raffreddamento), per il contenimento delle temperature.

A valle della camera di post-combustione è prevista la caldaia per la produzione di vapore acqueo⁵⁷; il vapore surriscaldato alimenta una turbina (potenza di targa 2,9 KW), collegata ad un alternatore trifase da 3600 KVA; il vapore in uscita dalla turbina viene avviato al condensatore ad aria, dove l'acqua torna allo stato liquido ed inviata agli economizzatori.

⁵⁷ La potenza di targa è di 15 t/h di vapore a 380°C, per una pressione massima di esercizio di 46 bar. La superficie riscaldata è di 1360 m², la capacità totale è di 30926 l. La caldaia è composta da un corpo principale, collegato a un corpo cilindrico di vapore saturo, da 4 surriscaldatori e da 6 economizzatori.

E' previsto un sistema di trattamento dei fumi di combustione che comprende i seguenti sistemi d'abbattimento degli inquinanti:

- ✎ Iniezione di idrossido di magnesio allo stato liquido in camera di combustione (per l'abbattimento degli SOx e per aumentare la friabilità delle polveri);
- ✎ Camera di post-combustione adiabatica (il cui scopo principale è l'abbattimento delle sostanze organiche);⁵⁸
- ✎ Iniezione di urea in camera di post-combustione (per l'abbattimento degli NOx). Il sistema di regolazione delle portate è automatico in funzione della concentrazione di ossidi d'azoto misurata al camino;
- ✎ Reattore a semisecco con iniezione di latte di calce (per la neutralizzazione della componente acida dei fumi) ed acqua (per l'abbassamento della temperatura). Il sistema di regolazione delle portate è automatico, in funzione della temperatura a valle del reattore e della concentrazione di HCl misurata al camino;
- ✎ Iniezione di carboni attivi in polvere, all'uscita del reattore (per l'adsorbimento di microinquinanti organo-clorurati e metalli pesanti);
- ✎ Filtri a maniche (per l'intercettazione delle polveri e completamento delle reazioni iniziate con i precedenti trattamenti, accumulandosi il latte di calce e i carboni attivi sulle maniche). Il sistema è composto da 4 compartimenti, ciascuno con 108 maniche filtranti, per un totale di 432 calze, ed una superficie filtrante di 1020 m². Ogni calza ha un diametro esterno di 150 mm ed una lunghezza di 5000 mm. Il filtro è dimensionato con bassa velocità di filtrazione (circa 1 m/min) per l'ottimizzazione del rendimento del sistema d'abbattimento delle polveri.

3.3.2 CHIMET /2/

L'impianto di incenerimento rifiuti, localizzato nel Comune di Civitella in Val di Chiana (Ar) nella frazione di Badia al Pino, (coordinate UTM X = 724829 m e Y= 4809925 m, vedi Figura 3.3), in un'area ubicata tra la linea ferroviaria Arezzo-Sinalunga e la strada

⁵⁸ Il Provvedimento Provinciale n.228/EC del 28/12/2001 prevede per la camera di post-combustione i seguenti valori operativi minimali:

- Tenore di ossigeno libero nei fumi misurato all'uscita della camera : 6% in volume;
- Velocità media dei fumi, misurata nella sezione di ingresso della camera : 10 m/s;
- Tempo di permanenza dei fumi : 2 s;
- Temperatura dei fumi, da misurare all'uscita della camera: 950 °C

Il D.Lgs. n.133 del 11/05/2005 prevede che dopo l'ultima immissione di aria di combustione, i gas prodotti dal processo di incenerimento vengano portati ad una temperatura di almeno 850°C per almeno 2 secondi; nel caso in cui siano inceneriti rifiuti pericolosi contenenti oltre l'1% di sostanze organiche alogenate, espresse in cloro, la suddetta temperatura deve essere di almeno 1100°C per almeno 2 secondi.

provinciale per Civitella in Val di Chiana. Il paese più vicino è Badia al Pino, il cui centro è situato a circa 600 m in direzione sud-ovest dallo stabilimento CHIMET.



Fig. 3.3 - Ubicazione stabilimento CHIMET

L'Azienda è stata autorizzata alle emissioni in atmosfera dal 1989, dalla Giunta Regionale Toscana ai sensi del D.P.R. 24 Maggio 1988 n. 203.

I punti di emissione in atmosfera (autorizzazione della Regione Toscana del 15/04/2005 e integrazione del 25/10/2005) sono:

- AC0001: Forni a griglia incenerimento spazzature orafe e forni a induzione Settore A;
- AC0002: Mescolatori ceneri Settore A;
- AC0003: Mulini ceneri Settore A;
- BC0006: Forno rotativo e forni statici incenerimento materiali da recupero Settore B;
- BC0007: Mulini ceneri Settore B;
- CC0001: Forno metallica (emissione attualmente non utilizzata);
- CC0002: Forni fusioni ceneri Settore C-aria primaria e secondaria, Settore B-fornetti per ossidazione termica dei catalizzatori;
- DC0002: Forno incenerimento rifiuti pericolosi e non pericolosi Settore D (Forno TECNITALIA);
- EC0020: Fonderia e trattamento chimico Settore affinazione;

- EC0021: Forno rotativo di calcinazione settore E;
- GC0001: Aspirazione secondaria forni settore affinazione;

Ai sensi del DMA n. 503/1997 e del DMA n. 124/2000 è stato predisposto un sistema di monitoraggio in continuo alle emissioni DC0002 e BC0006 per gli inquinanti CO, PTS, C.O.T., HCl, SO_x, NO_x.

Sono inoltre misurati in continuo parametri di processo quali temperatura, umidità, portata, tenore di ossigeno, tenore di anidride carbonica, etc.

3.3.2.1 Impianto di incenerimento rifiuti ospedalieri trattati (ROT), rifiuti speciali pericolosi e non pericolosi (emissione DC0002)

L'impianto è stato autorizzato allo smaltimento e recupero dei rifiuti speciali con Autorizzazione Provinciale 250/EC del 31/12/2003, ai sensi del D. Lgs. 5 Febbraio 1997 n. 22 e della L.R. 18 Maggio 1998 n. 25; per le emissioni in atmosfera l'ultima autorizzazione è il D.G.R.T. n. 6329 del 22/11/02 ("Autorizzazioni alle emissioni in atmosfera per modifiche").

Il forno di incenerimento è di tipo rotativo (a tamburo rotante), alimentato a metano, con una capacità produttiva massima di 25000 t/anno.

Il sistema di trattamento delle emissioni è costituito dai seguenti sistemi di abbattimento degli inquinanti (Vedi Figura 3.4):

- Camera di post-combustione (il cui scopo principale è l'abbattimento delle sostanze organiche);
- Quencher (per una rapida diminuzione della temperatura⁵⁹ dei fumi in uscita dal post-combustore, nebulizzando, in equicorrente rispetto al flusso gassoso, acque alcaline di processo, portando la temperatura dei fumi da circa 800 a 200 °C);
- Reattore a secco a carbone attivi (per l'adsorbimento di microinquinanti organo-clorurati e metalli pesanti) e bicarbonato di sodio (per la neutralizzazione della componente acida dei fumi);
- Filtri a maniche (per l'intercettazione delle polveri e completamento delle reazioni iniziate con i precedenti trattamenti, accumulandosi il bicarbonato di sodio e i carboni attivi sulle maniche. L'efficienza dei filtri per l'abbattimento delle polveri è di 99.85%);
- Torri di abbattimento con lavaggio in controcorrente in serie (due scrubber; il primo con lavaggio ad NaOH, a pH circa 10, mentre il secondo ad acqua leggermente alcalina a

⁵⁹ L'abbassamento repentino di temperatura è necessario per limitare la ricomposizione di microinquinanti organo-clorurati quali PCDD e PCDF.

pH circa 8. Il secondo scrubber è dotato di un condensatore per il contenimento dell'umidità nell'effluente gassoso in emissione).

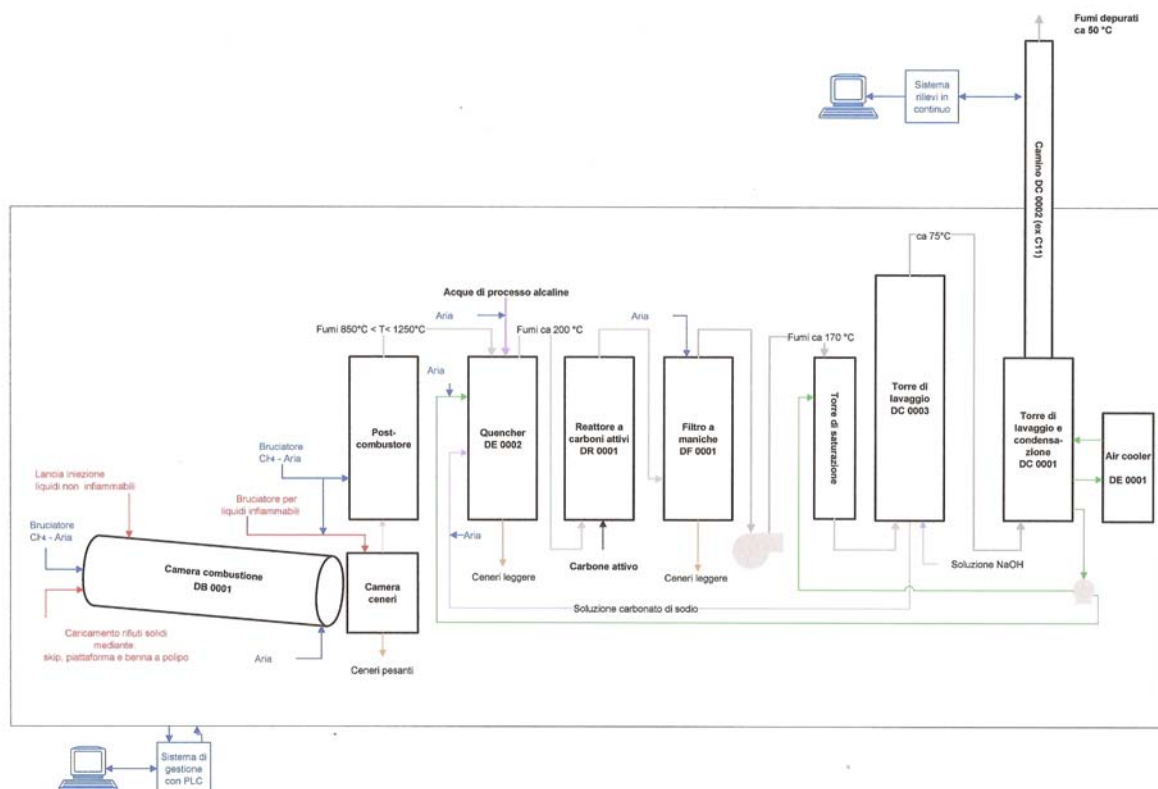


Fig. 3.4 - Rappresentazione schematica sistemi di abbattimento impianto CHIMET emissione DC0002

3.3.2.2 Impianto di incenerimento rifiuti speciali con recupero metalli preziosi da scarti industriali (emissione BC0006)

L'impianto è stato autorizzato allo smaltimento e recupero dei rifiuti speciali pericolosi e non pericolosi con Autorizzazione Provinciale 250/EC del 31/12/2003, ai sensi del D. Lgs. 5 Febbraio 1997 n. 22 e della L.R. 18 Maggio 1998 n. 25; per le emissioni in atmosfera l'ultima autorizzazione è il D.G.R.T. n. 6329 del 22/11/02 ("Autorizzazioni alle emissioni in atmosfera per modifiche").

L'impianto è dotato di tre forni di incenerimento, due statici e uno di tipo rotativo (a tamburo rotante), alimentati a metano, con una capacità massima di produzione di 5500 t/anno.

Il sistema di trattamento delle emissioni, analogo a quello dell'emissione DC0002, è costituito dai seguenti sistemi di abbattimento degli inquinanti:

- Camera di post-combustione;
- Quencher (si utilizzano acque alcaline di processo ($H_2O+NaOH$) per l'abbattimento della frazione acida dei fumi);
- Reattore a secco a carbone attivi;

- Filtri a maniche (il rendimento dei filtri per l'abbattimento delle polveri è stimato essere del 99.9%);
- Torri di abbattimento con lavaggio in controcorrente in serie (torre di lavaggio e torre di lavaggio e condensazione).

3.3.3 COLACEM: impianto di produzione clinker (cemento) /3/

La cementeria COLACEM s.p.a. è ubicata nella frazione di Rassina, Comune di Castel Focognano (Ar), via di Begliano n. 60 (coordinate UTM X = 728775 m e Y= 4838175 m, vedi Figura 3.5).



Fig. 3.5 - Ubicazione impianto COLACEM

Il forno è di tipo rotativo, con una capacità massima di produzione di cemento di circa 1450000 t/a e di legante idraulico per costruzioni (L.I.C.) di circa 80000 t/a ⁶⁰.

L'azienda è autorizzata al coincenerimento di oli usati e miscele oleose (P.D. n. 11/EC del 17/01/2002 rilasciato dalla Provincia di Arezzo) e al recupero di materia da rifiuti non pericolosi e recupero energetico di combustibile da rifiuti (CDR) e farine proteiche animali (P.D. n. 247/EC del 02/11/2004 dalla Provincia di Arezzo).

I punti di emissione dello stabilimento sono in totale 48, di cui 47 dotati di filtri a maniche, per la depolverizzazione delle emissioni in atmosfera, e uno (l'emissione derivante dalla linea di cottura del clinker, identificata con la sigla C1) provvisto di un filtro

⁶⁰ I dati relativi alla produzione riferiti all'anno 2006 sono stati di circa 850000 t/a di cemento e di circa 39000 t/a di L.I.C.

elettrostatico; lo stabilimento è stato autorizzato alle emissioni in atmosfera con vari provvedimenti regionali (tra cui l'ultimo è il D.D. n. 763 del 20/02/2004) e provinciali (l'ultimo, relativo al recupero energetico dei rifiuti e coincenerimento di oli usati, è il P.D. n. 202/EC del 27/12/2005).

La linea di cottura del clinker da cemento è costituita da un impianto a secco, con torre di preriscaldamento a cicloni, precalcinatore con bruciatori ausiliari ed aria terziaria, forno rotante⁶¹ e griglia di raffreddamento ad aria. Il calore necessario al corretto funzionamento del processo viene fornito tramite combustibili introdotti sia in testa al forno (bruciatore principale) sia nella torre di preriscaldamento (bruciatori ausiliari). La linea di cottura è attrezzata per poter utilizzare combustibili solidi, liquidi e gassosi.

I principali combustibili tradizionali utilizzati sono i seguenti:

- Coke di petrolio;
- Carbone fossile;
- Olio combustibile;
- Gas metano.

Insieme ai combustibili tradizionali possono essere utilizzati i seguenti combustibili "non convenzionali":

- Oli usati e/o miscele oleose;
- Combustibile derivante da rifiuti (CDR);
- Farine proteiche animali e/o alimenti zootecnici.

Il sistema di trattamento delle emissioni è costituito da un elettrofiltro, adibito alla depolverizzazione della linea di cottura del clinker. Il filtro elettrostatico tratta effluenti gassosi provenienti dal forno, dal molino del crudo e dal raffreddamento del clinker; l'efficienza è di circa 99,97%.

Il punto di emissione C1 è sottoposto a un sistema di monitoraggio in continuo per gli inquinanti CO, PTS, C.O.T., HCl, SO₂, NO_x. Sono inoltre misurati in continuo parametri di processo quali temperatura, pressione, umidità, portata, tenore di ossigeno, tenore di anidride carbonica, etc.

⁶¹ Il materiale procedendo in controcorrente ai gas di combustione raggiunge una temperatura di 1400-1500 °C in prossimità dello scarico del forno, con conseguente formazione di clinker. La temperatura di fiamma del bruciatore principale varia da 1800 a 2000°C.

4. CAMPIONAMENTI, DETERMINAZIONI GRAVIMETRICHE E ANALISI DEL PARTICOLATO

4.1 La strumentazione e le modalità utilizzate per il campionamento

Il campionamento del particolato avviene in due fasi principali:

- Caratterizzazione fluidodinamica e chimica del flusso gassoso.

Per effettuare il campionamento del materiale particolato è necessario determinare la composizione chimica percentuale dei componenti principali del flusso gassoso: ossigeno, anidride carbonica, vapore acqueo e azoto⁶². Lo strumento utilizzato è un analizzatore a celle elettrochimiche (Vedi Figura 4.1) che permette di misurare la percentuale di ossigeno e anidride carbonica; la percentuale di umidità viene invece determinata con campionamento manuale.



Fig. 4.1 - Madur GA20

Le caratteristiche fluidodinamiche vengono quindi determinate in conformità alla norma UNI10169, *“Determinazione della velocità e della portata di flussi gassosi convogliati per mezzo del tubo di Pitot”*. In particolare la determinazione della velocità del flusso gassoso avviene indirettamente attraverso la misura della pressione differenziale e della temperatura per mezzo rispettivamente di un tubo di Pitot tipo S e di una termocoppia tipo K, integrati con elaboratore (*“Data logger Flow test”*, Vedi Figura 4.2).

⁶² L'azoto viene determinato per differenza con gli altri componenti.

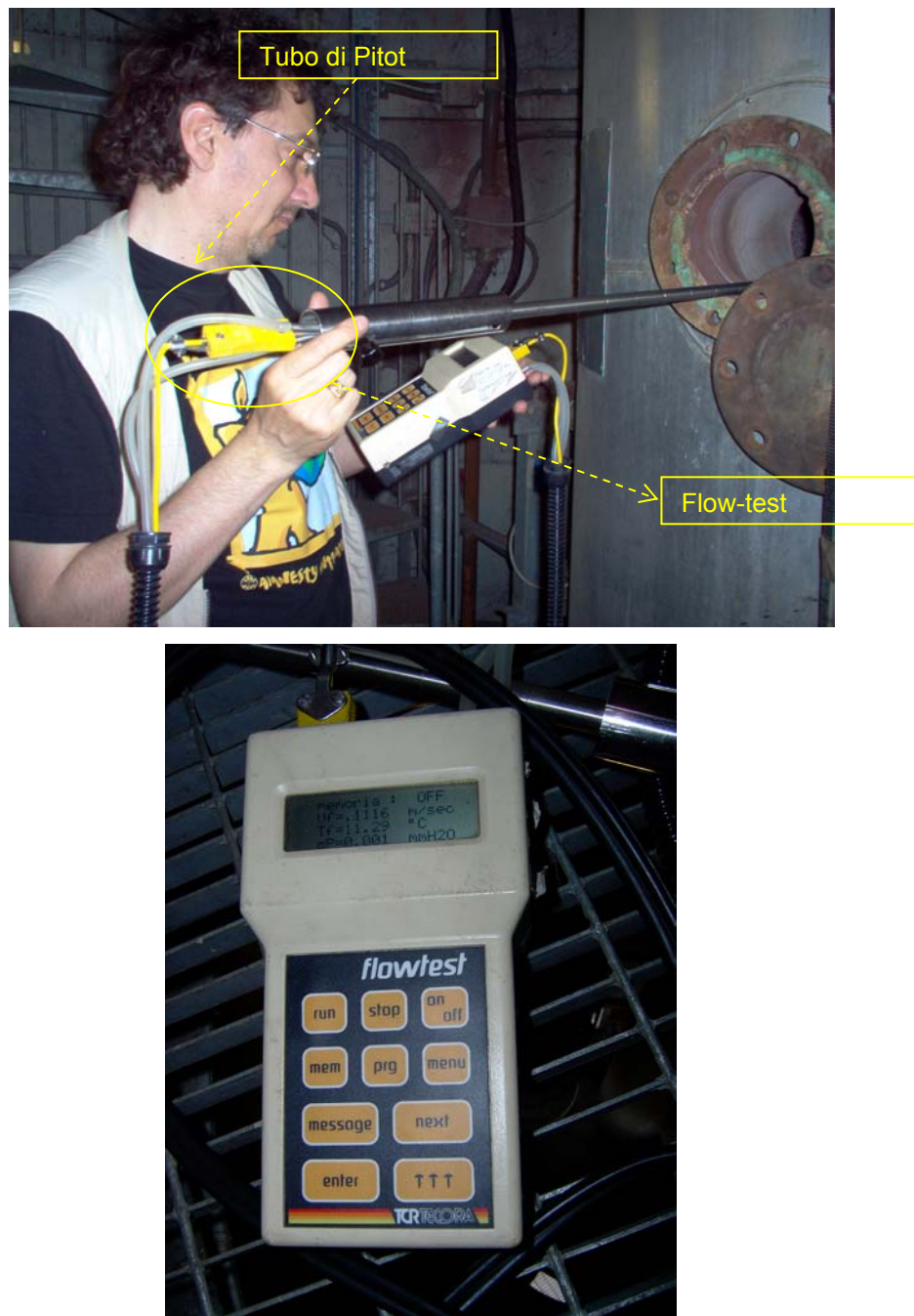


Fig. 4.2 - Inserimento nella bocca del camino del Tubo di Pitot e ingrandimento del Flow test

- Campionamento di particolato

La linea di campionamento si compone dei seguenti elementi (Vedi Figure 4.3 e 4.4):

- Sonda di campionamento in acciaio;
- Trappola per umidità (impinger con ghiaccio e gel di silice);
- Misuratore pressione differenziale per controllo isocinetico;
- Campionatore ad alta portata a flusso costante (comprensivo di contatore volumetrico, termometro e manometro).

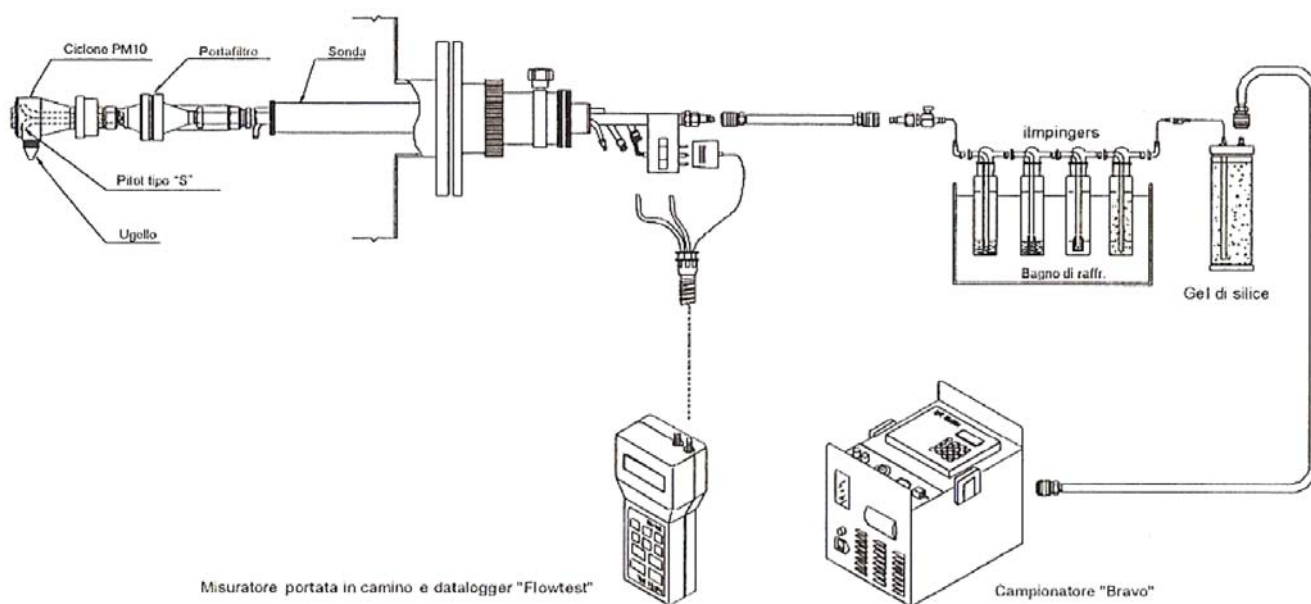


Fig. 4.3 - Schema della rete di campionamento



Fig. 4.4 - Rete di campionamento utilizzata

La strumentazione e le modalità utilizzate per il campionamento del particolato totale (PTS) sono conformi alla norma UNI-EN 13284-1, "Determinazione da sorgente fissa della concentrazione in massa di polveri in basse concentrazioni". In particolare le polveri presenti in un flusso campione del gas, estratto dal flusso gassoso principale, sono trattenute da un filtro piano, eventualmente prepesato (in caso di determinazione gravimetrica). Il sistema utilizzato è un portafiltro⁶³, all'interno del condotto, con ugello integrato collaudato (Vedi Figura 4.5).

⁶³ L'utilizzo di un portafiltro con ingresso conico di un angolo minore di 30° aiuta a minimizzare i depositi di polveri.



Fig. 4.5 - Strumento per il campionamento delle PTS

Il campionamento deve avvenire in condizioni isocinetiche, cioè campionando ad una portata tale che la velocità del gas che entra nell'ugello sia la stessa del gas nel condotto al punto di campionamento. Il controllo della velocità del flusso gassoso al punto di campionamento, necessario per mantenere condizioni isocinetiche, viene effettuato per mezzo di un tubo di Pitot. Il controllo può essere automatico, attraverso una sonda di campionamento con tubo di Pitot integrato e sistema di controllo automatico di isocinetismo, o manuale, utilizzando un tubo di Pitot separato dalla sonda di campionamento e controllando manualmente l'isocinetismo. Per avere una maggiore affidabilità della frazione di polveri fini (PM₁₀ o PM_{2,5}) rispetto al particolato totale, al fine di garantire le stesse condizioni fisico-chimiche e fluodinamiche, ovvero di distribuzione granulometrica del particolato, gli ugelli di aspirazione sono stati posizionati nella stessa porta di accesso di ispezione, in punti più vicini possibile tra loro⁶⁴ (Vedi Figura 4.6). Inoltre, poiché la citata norma UNI10169 prevede che l'area proiettata nella sezione di misura, dei dispositivi di misura e di prelievo non deve superare il 5% dell'area della sezione di misura del condotto stesso, il controllo automatico, avendo la sonda isocinetica con tubo di Pitot una superficie elevata, non è consigliabile in caso di superficie della sezione di misura ridotta e contemporaneo campionamento di PTS e PM₁₀, considerando

⁶⁴ Il corretto allineamento degli ugelli tra loro e rispetto alla direzione del flusso gassoso viene controllato da una delle bocche di ispezione rimaste libere.

anche la presenza delle sonde dello SME (Sistema di Monitoraggio in continuo delle Emissioni).



Fig. 4.6 - Posizionamento dei cicloni nella porta di ispezione del camino

Per il campionamento di particolato fine, PM₁₀ e PM_{2,5} si utilizzano “cicloni” costruiti in accordo ai requisiti previsti dal metodo US-EPA 201A (Vedi Figure 4.7 e 4.8).



Fig. 4.7 - Strumento per il campionamento del PM₁₀

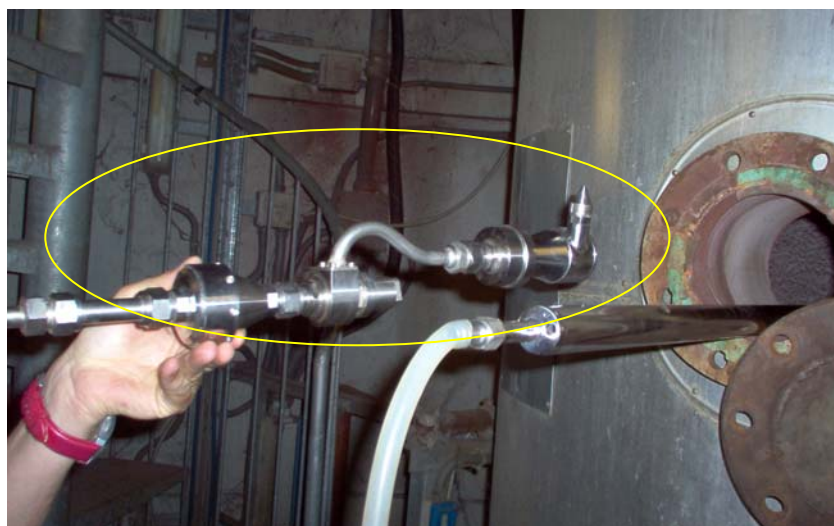


Fig. 4.8 - Strumento per il campionamento del PM_{2,5}

Il flusso gassoso viene aspirato attraverso un campionatore automatico per alte portate a flusso costante. La portata è in funzione delle caratteristiche fluidodinamiche all'interno del condotto. Il gas entra tangenzialmente nella camera del ciclone creando un vortice (Vedi Figura 4.9) /1/.

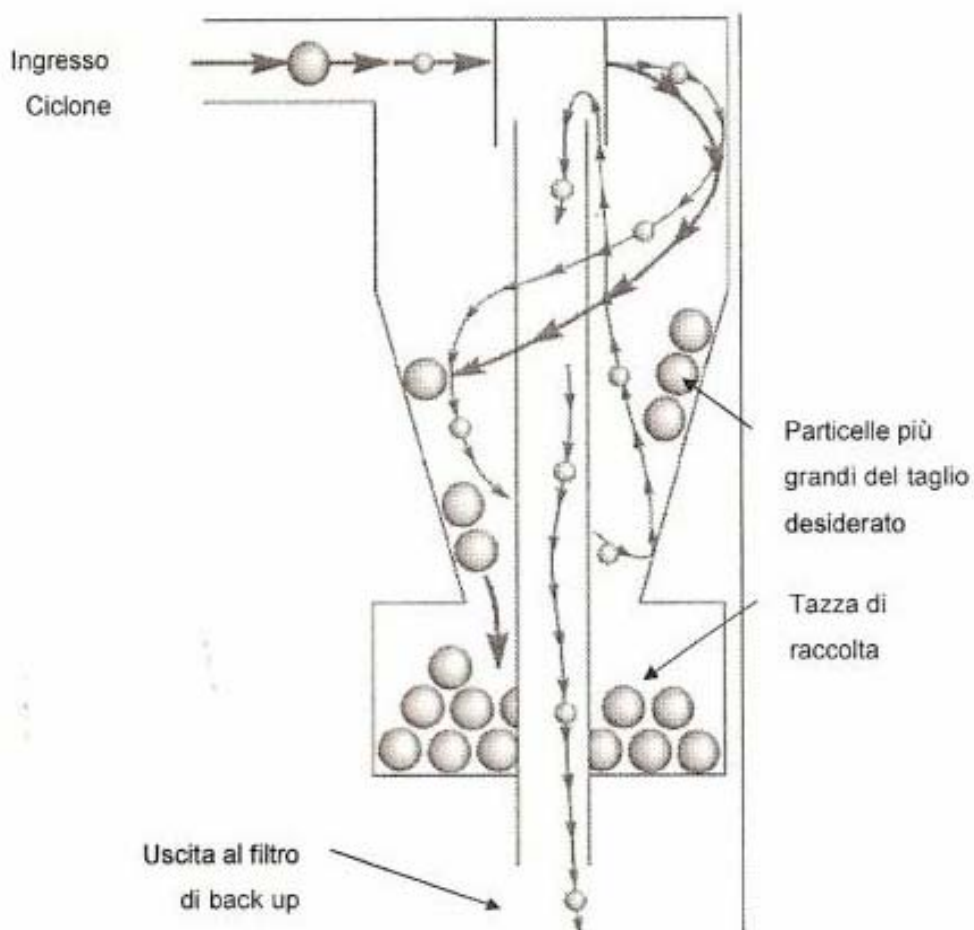


Fig. 4.9 - Principio di funzionamento del ciclone

La differenza di forza centrifuga separa quindi le particelle di diametro inferiore al taglio del ciclone dalle restanti, che si dirigono radialmente verso le pareti, per essere infine depositate su un apposito piatto di raccolta. Al fine di garantire che il taglio all'interno del ciclone resti costante ($10\ \mu\text{m}$), per il campionamento di PM₁₀ si deve lavorare a flusso costante per l'intera durata del prelievo. Per soddisfare contemporaneamente anche la condizione di isocinetismo, necessaria per ottenere una distribuzione granulometrica del campione raccolto il più vicino possibile a quella del gas nel camino, si seguono i criteri suggeriti dal citato metodo US-EPA (verranno indicati quindi un determinato diametro dell'ugello ed una certa portata di aspirazione, che forniscano il maggior equilibrio tra le due condizioni).

Il ciclone per il campionamento del PM_{2,5} è progettato per operare in cascata al ciclone PM₁₀ (Vedi Figura 4.10) ed ottenere così un taglio del particolato con un diametro aerodinamico nominale inferiore o uguale a 2,5 μm .

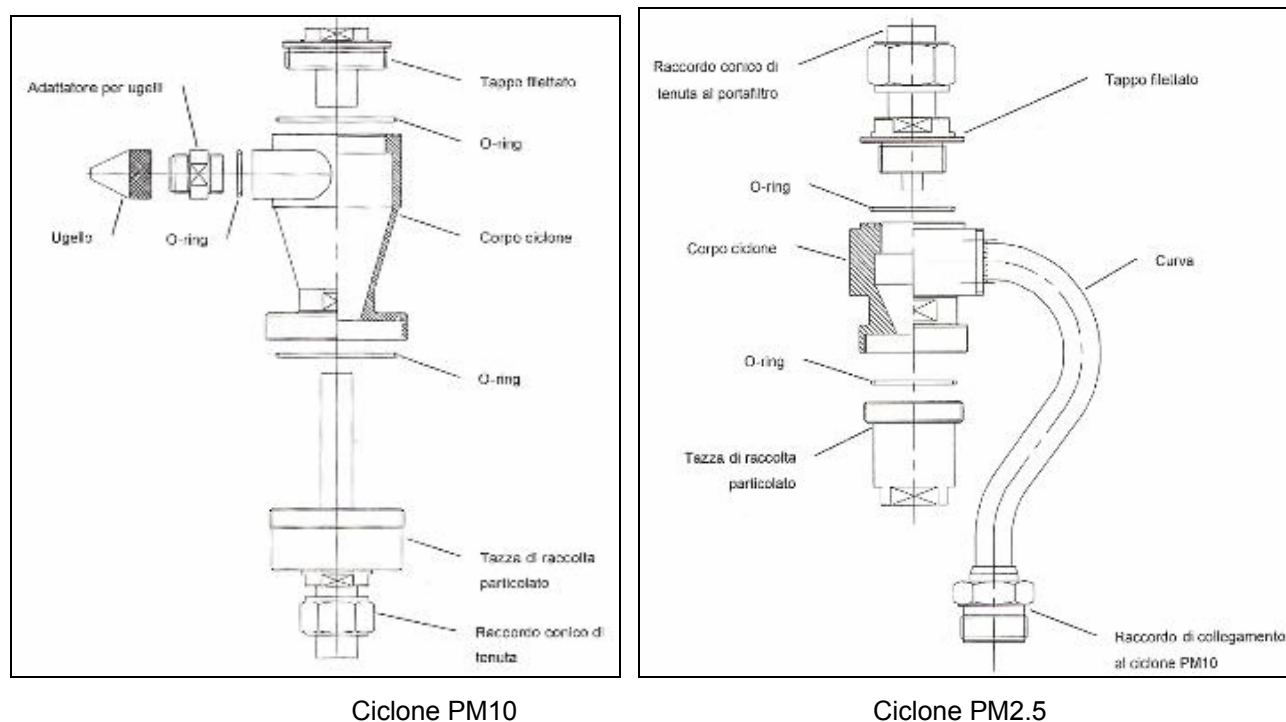


Fig. 4.10 - Assemblaggio dei cicloni per la misura del PM₁₀ e PM_{2,5}

Per il campionamento del PM₁₀ ovvero del PM_{2,5}, la casa costruttrice mette a disposizione un semplice programma costituito da due fogli di calcolo in Microsoft Excel che, compilati dall'utente con i parametri operativi del campionamento, permette la verifica dei dati calcolati (Fig. 4.11). In particolare il primo foglio di calcolo è dedicato alla compilazione delle colonne relative ai parametri del campionamento (diametro dell'ugello, pressione, temperatura del gas al camino, velocità di efflusso, etc.), mentre il secondo è composto di una prima parte in cui si trascrivono le grandezze note relative al contatore-pompa (indice m) o al camino (indice a), per poi ricavare, nella seconda parte, i due parametri di raffronto per la convalida, il taglio D₅₀ e il rapporto isocinetico DI. La convalida ha esito positivo se il taglio D₅₀ è compreso tra 9 e 11 μm (o $\pm 10\%$ del taglio calcolato) e il rapporto isocinetico (tra velocità del gas al camino, v_a e all'ugello, v_N) è $1 \pm 0,5$.

Cyclone PM10		TURTECORA	
Worksheet calculation for Manual sampling system			
Measure Site	AISA	Data	19-feb-07
Measure identification	filtro 2 e 4		
Automatic calculated values =	4.44		
Values that must be entered =	5		
Duct Specification			
Barometric pressure Pam	101.1	(kPa)	
Stack absolute gas pressure Pa	101.1	(kPa)	
Average Stack gas temperature @a	148	(°C)	
Average Stack gas velocity v'a	18.5	(m/sec)	
Stack section	circular	(circular/rectang.)	
Port N°	1		
Stack Size	0.00	(m)	
Sampling point for each port	5		
Cut Point Desired D50	10	(micron)	
Sampler meter temperature @g	15	(°C)	
Gas Composition			
%CO ₂	4.3		
%O ₂	12.8		
%N ₂ + %CO	82.9		
Fraction moisture content rw	0.2		
Calculation Area			
Molecular weight of stack gas , dry basis Md=	29.2	Kg/mole	
Molecular weight of stack gas , wet basis Mw=	26.96	Kg/Mole	
Sampling parameters calculation			
	-28 °C	Average	+28 °C
Absolute stack temperature Ta (°K)	393	421	449
Viscosity of stack gas μa (micropoise)	205.5074	218.3165	231.2903
Sampling flow stack condition q'Va (l/min)	15.89546987	17.2324496	18.60649325
Sampling flow meter condition qV _m (l/min)	10.10268801	9.430775266	8.842664559
Nozzle Calculation (mm)	4.445975627		
Selected Nozzle dN1e	5	(mm)	

Data logging & Validation									TURTECORA					
Data logging worksheet									Acceptability Data calculation					
Port N°	Filtro N°	Θa (°C)	v'a (m/sec)	qV _m (l/min)	Θm (°C)	Vgm START (liter)	Vgm STOP (liter)	ET (sec)	qV _m (l/min)	q'Va (l/min)	v'N (m/sec)	De50 (μm)	DI (ratio)	D% D50
1	2	148	18.5	9.43	15	0	1140	7200	9.50	17.36	14.73	9.95	0.80	-0.53
1	4	148	18.5	9.43	16.4	0	1200	7200	10.00	18.18	15.44	9.62	0.83	-3.75

Fig. 4.11 - Fogli di calcolo messi a disposizione dalla ditta costruttrice per la convalida dei dati

4.2 Campionamenti di PTS, PM10 e PM2,5

4.2.1 Stima dei tempi di campionamento

La durata del campionamento deve garantire la raccolta di una quantità di polvere adeguata alle analisi previste.

Relativamente al PM10, per le analisi da effettuare, attraverso il microscopio elettronico a scansione, la quantità di polvere depositata sul filtro deve risultare in quantità

sufficiente per le determinazioni fisico-chimiche richieste ma non tale da impedire le valutazioni morfologiche e dimensionali delle particelle). In particolare la stima dei tempi di prelievo è stata determinata dall'esperienza acquisita e sulla base di misurazioni di PM₁₀, eseguite nei pressi della stazione di qualità dell'aria di Via Fiorentina (Arezzo), i cui campioni risultavano idonei per le suddette analisi. Dalla concentrazione di PM₁₀ e dal volume di aria campionata è stato individuato, quale quantità ottimale da raccogliere sul filtro, un valore di circa 100-200 µg. Partendo dalla concentrazione di PTS riscontrate nei campionamenti effettuati da ARPAT durante lo svolgimento delle attività di controllo negli anni 2004-2007, ai diversi impianti della Provincia, considerando le percentuali di PM₁₀ rispetto alle poveri totali di circa il 50-60%, valutate sulla base delle indicazioni riportate nella guida US-EPA AP42, è stata stimata la concentrazione di PM₁₀ e di conseguenza il volume da campionare con l'espressione seguente:

$$Nm^3 da \text{ campionare} = \frac{Quantità \text{ di polvere da raccogliere (mg)}}{Concentrazione PTS (mg / Nm^3) \times Frazione \text{ percentuale PM}_{10} / PTS} \quad (4.1)$$

Il tempo di campionamento viene valutato dal volume calcolato diviso la portata di aspirazione richiesta per i determinati impianti. La stessa formula vale per le determinazioni gravimetriche di particolato (PTS, PM₁₀ e PM_{2,5}) per le quali è necessario campionare una quantità di particolato tale da rendere affidabile la pesata delle membrane (è stata valutata circa 300 µg considerando una bilancia a 5 cifre decimali).

Sulla base dei valori riportati nella guida US-EPA AP-42 la percentuale di PM_{2,5} rispetto al particolato totale è stata ipotizzata dell'ordine del 20-25% (quindi circa del 50% rispetto al PM₁₀).

4.2.2 Scelta dei supporti per il campionamento

Per la determinazione gravimetrica e dei metalli pesanti, per ciascun impianto considerato, sono stati eseguiti due campionamenti in parallelo di PM₁₀ e PTS ovvero di PM_{2,5} e PTS.

Con riferimento alla norma UNI-EN-13284-1, i filtri da utilizzare devono rispettare i seguenti requisiti minimi:

- Efficienza del filtro piano maggiore del 99,5% su un aerosol di prova con un diametro medio delle particelle di 0,3 µm, alla portata massima prevista. Tale efficienza deve essere certificata dal fornitore del filtro.

- Il materiale del filtro non deve assorbire o reagire con i composti gassosi presenti nel gas da campionare e deve essere termicamente stabile, tenendo conto della temperatura massima prevista (condizionamento, campionamento, etc.).

La scelta del filtro deve tener conto anche delle seguenti considerazioni:

- La caduta di pressione del filtro e l'aumento dovuto alla raccolta delle polveri durante il campionamento; questo dipende dal tipo di filtro (materiale, porosità, etc.).
- Nel caso di filtri con leganti organici considerare la possibilità di variazioni di peso dovute alle perdite dei leganti per evaporazioni ad alte temperature.
- I filtri in fibra di vetro possono reagire con i composti acidi, come SO_3 , che portano ad un aumento del peso.
- I filtri in fibra di quarzo sono risultati essere efficienti nella maggior parte dei casi.
- In ragione delle alte temperature (fino a 150°) e delle citate considerazioni, sono stati utilizzati filtri in fibra di quarzo ad alta purezza, necessaria per una corretta determinazione dei metalli pesanti, e senza leganti organici per diminuire l'errore in fase di taratura (Vedi Figura 4.12).

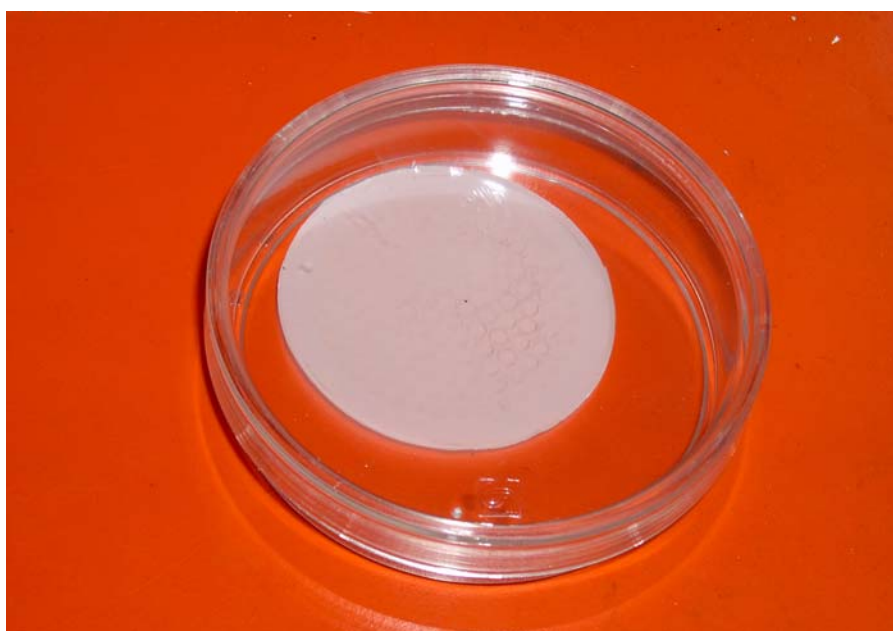


Fig. 4.12 - Membrana di fibra di quarzo

A causa dell'assenza di leganti organici, essendo le membrane estremamente sfaldabili, le operazioni di taratura (prima e dopo il campionamento) sono state effettuate sui filtri comprensivi dei supporti di alloggiamento, evitando così qualsiasi tipo di manipolazione (Vedi Figura 4.13).



Fig. 4.13 - Membrana su supporto di alloggiamento

Per le analisi al microscopio elettronico a scansione, inoltre, per ciascun impianto considerato, sono stati effettuati due campionamenti di PM₁₀ utilizzando filtri in polycarbonato tipo POLICARBONAT PC40 AOX di forma circolare di diametro di 47mm e porosità di 0,4 μ m. Questo tipo di filtri è particolarmente indicato per le analisi dimensionali e morfologiche in virtù della loro composizione chimica ed della natura della superficie di impatto, che all'analisi microscopica si presenta liscia con ottima risoluzione della superficie.

4.3 Determinazioni gravimetriche

A seconda del tipo di dispositivo di campionamento utilizzato, è stato pesato il filtro, con o senza supporto; al contrario, le parti a monte rispetto al filtro, non sono state tarate avendo utilizzato un portafiltro con ingresso conico (angolo minore di 30°), che minimizza i depositi di polvere (UNI-EN 13284-1).

La procedura di taratura è stata effettuata seguendo metodi standardizzati dal laboratorio di analisi del Dipartimento Provinciale ARPAT di Arezzo, sulla base della norma UNI-EN 13284-1.

Le parti pesate sono state essiccate in un forno di essiccazione da laboratorio (termicamente controllato entro $\pm 5^{\circ}\text{C}$) per almeno un'ora ad una temperatura di 120°C. In seguito sono state raffreddate a temperatura ambiente in un essiccatore (con gel di silice quale agente essiccante), ubicato nel locale di pesatura, fino al raggiungimento di un peso costante.

La stessa procedura è stata eseguita prima e dopo il campionamento.

Per la taratura è stata utilizzata una bilancia analitica elettronica (Gibertini Modello E50/S) con sensibilità di 0,01 mg.

4.4 Analisi chimico-fisiche sui campioni

4.4.1 Analisi chimico-fisiche al SEM-EDS

Recenti pubblicazioni scientifiche hanno evidenziato i molteplici vantaggi di effettuare le analisi del PM_{10/2.5} con il microscopio a scansione elettronica SEM munito di un sistema di microanalisi che riesce a fornire importanti informazioni da un punto di vista qualitativo e semi-quantitativo, che possono risultare determinanti per la caratterizzazione del particolato atmosferico. Una tipica immagine di particelle osservate al SEM è rappresentata nella Figura seguente.

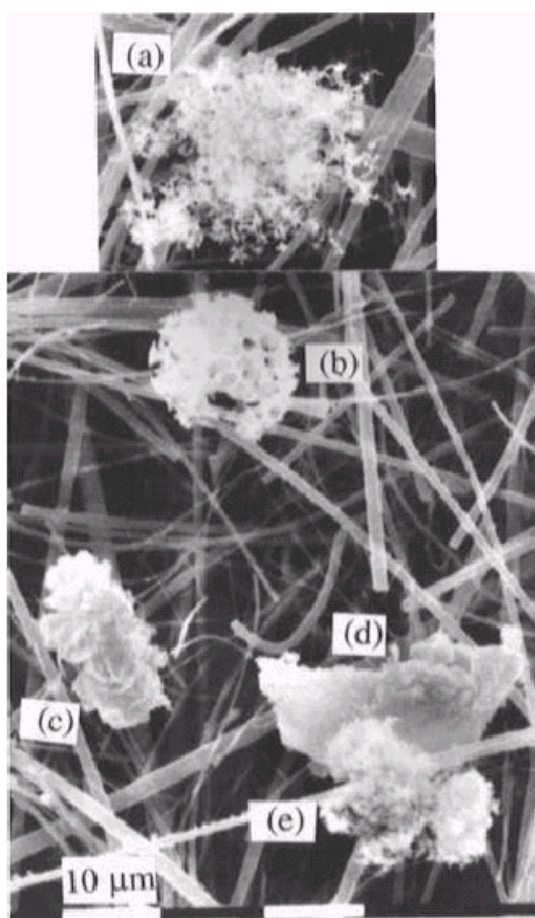


Fig. 4.14 - Analisi micrografica di particelle PM₁₀ raccolte in sito Urbano [Pagano et al. 1996]

In uno studio su campioni prelevati nel dicembre del 1994, tramite l'utilizzo del SEM è stato possibile identificare singolarmente differenti tipologie di particelle (Pagano et al. 1996). In Figura 4.14, si possono riconoscere (a) un aggregato di particelle ultrafini, (b) una particella porosa, probabilmente originata da processi di combustione ad alta temperatura; una particella di calcio (c); due particelle sulla destra di cui una ricca in silicio (d) ed un altro aggregato (e).

Dalla valutazione delle caratteristiche dimensionali, morfologiche, e dalla composizione fisica e chimica delle particelle è possibile risalire alla fonte che le ha prodotte e alla loro natura (primarie o secondarie) /2/. L'utilizzo del microscopio elettronico a scansione (o SEM - **Scanning Electron Microscope**, Vedi Figura seguente), per la caratterizzazione dimensionale-morfologica delle particelle, corredato da un sistema EDX (Energy Dispersive X-ray analysis), per l'identificazione chimica dei principali costituenti) permette di ottenere risultati relativamente al numero, distribuzione dimensionale e in massa, composizione e forma delle polveri.

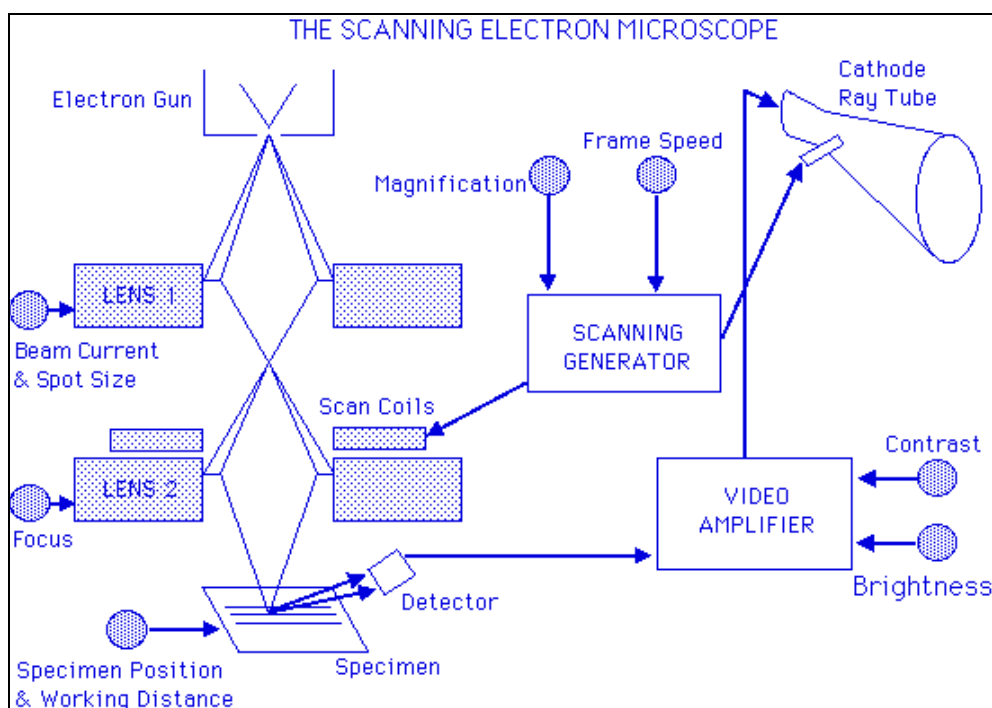


Fig. 4.15 - Schema del microscopio elettronico a scansione

Nel microscopio elettronico a scansione un fascio di elettroni colpisce il campione che si vuole osservare. Quando una superficie è “investita” da elettroni ad elevata energia vengono prodotti elettroni secondari⁶⁵ e retrodiffusi⁶⁶ (backscatterati).

Gli elettroni secondari forniscono informazioni sulla topografia delle superfici e sulla presenza e distribuzione di campi magnetici o elettrici; per rilevarli si fa uso di appositi rivelatori (uno scintillatore/fototubo preceduto da uno stadio acceleratore). L'immagine

⁶⁵ Gli elettroni secondari vengono definiti convenzionalmente come gli elettroni uscenti dal campione con energia minore o uguale a 50 eV. Essi provengono da una profondità di pochi nanometri e scaturiscono sia dal fascio primario che dall'interazione degli elettroni retrodiffusi con gli elettroni di valenza (del campione).

⁶⁶ Gli elettroni retrodiffusi sono elettroni di energia maggiore di 50 eV e derivano principalmente dalle interazioni (singole a grande angolo o multiple, elastiche e non) del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione.

fornita da questi elettroni appare in rilievo, come se l'osservatore fosse allo stesso livello del diaframma interno e guardasse l'oggetto illuminato da un'ipotetica sorgente situata in corrispondenza del rilevatore. Gli elettroni retrodiffusi forniscono informazioni riguardo al numero atomico medio della zona di provenienza (circa qualche μm), alla topografia e alla struttura cristallina del campione. I prodotti dell'interazione vengono raccolti da opportuni rivelatori, trasformati in segnali elettrici ed amplificati; i segnali ottenuti vengono quindi inviati a modulare l'intensità del fascio del tubo a raggi catodici.

Il microscopio elettronico è essenzialmente composto da una sorgente elettronica di conveniente intensità (o catodo, generalmente costituito da un filamento incandescente di tungsteno o esaboruro di lantanio, che emette elettroni per effetto termoelettronico⁶⁷) e da un dispositivo che imprime forti accelerazioni al fascio di elettroni emesso, sottoponendoli ad una elevata tensione in un range compreso tra 20 e 100 KeV. Il fascio di elettroni, accelerato, è attratto verso l'anodo, condensato da lenti collimatrici e focalizzato sul campione attraverso lenti obiettivo (di tipo elettrostatico o magnetico), quindi, passando attraverso un oculare, va ad incidere, o su uno schermo fluorescente o su una lastra fotografica formando l'immagine per l'osservazione visiva⁶⁸. Il movimento di scansione della sonda e del pennello elettronico del tubo viene controllato unicamente da un generatore, che, ad ogni posizione della sonda sul preparato, ne fa corrispondere una definita del pennello sullo schermo del tubo, la cui luminosità dipende quindi dall'intensità del segnale raccolto. Gli elementi costituenti l'immagine finale prendono il nome di punti immagine o pixels (0.01 mm^2)⁶⁹. Il risultato è un'immagine in bianco e nero che ha caratteristiche simili a quelle di una normale immagine fotografica. Per questa ragione le immagini SEM sono immediatamente intelligibili ed intuitive da comprendere. Generalmente il potere di risoluzione di un microscopio elettronico SEM si aggira intorno ai 20 nm.

⁶⁷ L'effetto termoionico, detto anche effetto termoelettronico, è l'emissione di elettroni da parte di un materiale come un metallo che viene riscaldato, per esempio a seguito del passaggio di una corrente elettrica. L'emissione degli elettroni avviene perché questi ultimi acquistano, in seguito al riscaldamento del materiale, un'energia termica superiore all'energia di legame che tiene uniti gli elettroni ai nuclei degli atomi.

⁶⁸ Per ottenere un'immagine al microscopio elettronico, la superficie del campione solido viene percorsa lungo un tracciato a reticolo con un fascio elettronico finemente focalizzato. Un tracciato a reticolo è una forma di scansione simile a quella usata nei tubi a raggi catodici, in cui un raggio elettronico è fatto scorrere sulla superficie lungo una linea retta orizzontale, riportato alla posizione precedente e traslata verticalmente di un incremento fisso: questo processo è ripetuto finché non è stata indagata tutta l'area prescelta della superficie.

⁶⁹ L'ingrandimento ottenuto con un tale sistema ottico, è dato dal rapporto fra la larghezza dello schermo del tubo a raggi catodici e la lunghezza del corrispondente tratto percorso dalla sonda sulla superficie del campione.

Tutto l'apparato del microscopio presenta all'interno un vuoto spinto (di 10^{-4} - 10^{-6} mbar) generato da un sistema di pompe, in modo tale da ridurre le interazioni tra elettroni e molecole gassose (effetto spurio). Inoltre il campione deve essere conduttivo (oppure metallizzato), per evitare la produzione di cariche elettrostatiche che disturberebbero la rivelazione degli elettroni secondari. In queste condizioni, la lunghezza d'onda degli elettroni va da 0.1 a 0.005 Å (1 Å = 10^{-10} metri) in modo da risultare alcune decine di migliaia di volte più piccola della luce visibile⁷⁰.

In seguito all'eccitazione del fascio dal campione possono essere emessi raggi X⁷¹, utilizzati nelle tecniche di misura EDX. Con il termine spettroscopia EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) si indica una metodica analitica strumentale che sfrutta l'emissione di raggi X generati da un fascio elettronico accelerato incidente sul campione, per identificare la composizione elementare del campione in esame. La strumentazione è comunemente costituita da un microscopio elettronico a scansione tipo SEM-EDX.

Durante l'analisi EDX il campione viene bombardato con un fascio di elettroni all'interno del microscopio elettronico a scansione. La collisione degli elettroni con quelli di valenza degli atomi del campione, provoca la migrazione degli stessi verso livelli energetici più elevati, determinando la produzione di "vacanze", a loro volta "riempite" da altri elettroni, generando così l'emissione di energia sottoforma di raggi X. Dalla misura dell'energia posseduta dai raggi X rilasciati dal campione durante il bombardamento è possibile stabilire l'identità dell'atomo dal quale sono stati emessi. Il risultato di un'analisi EDX è uno spettro nel quale sono evidenziati i picchi di energia corrispondenti ai livelli energetici caratteristici di ciascun atomo; è possibile stabilire così una corrispondenza biunivoca tra picchi energetici e singoli elementi. L'altezza dei picchi, inoltre, è proporzionale alla concentrazione dello specifico elemento nel campione considerato. Il rivelatore, che è disposto in modo tale da ricevere il massimo livello di radiazione assorbibile, può essere del tipo a dispersione di lunghezza d'onda (WDS) o a dispersione di energia (EDS) /3/.

⁷⁰ Il potere risolutivo cresce proporzionalmente al decrescere della lunghezza d'onda della radiazione impiegata.

⁷¹ È nota come *raggi X* quella porzione dello spettro elettromagnetico con una lunghezza d'onda compresa approssimativamente tra 10 nanometri (nm) e 1/1000 di nanometro.

Raggi X con una lunghezza d'onda superiore a 0,1 nm sono chiamati *raggi X molli*. A lunghezze minori, sono chiamati *raggi X duri*. I raggi X duri si sovrappongono con i raggi gamma meno energetici, ma vengono distinti da essi a seconda della loro origine: i fotoni X sono prodotti da elettroni energetici, mentre quelli gamma da transizioni all'interno di un nucleo atomico.

Il rivelatore WDS è costituito da un cristallo curvo (il "cerchio di Rowland", con un determinato passo del reticolo cristallino) sul quale sono disposti il campione e il contatore di fotoni; esso sfrutta le caratteristiche ondulatorie dei fotoni⁷². Il rivelatore EDS, attualmente più usato, è generalmente rappresentato da un monocristallo di silicio drogato con litio (il cristallo di germanio ad elevata purezza rappresenta una moderna evoluzione più efficiente), rivestito alle due estremità con uno strato conduttivo in oro, mantenuto in alto vuoto e a bassa temperatura (circa -192°C) con azoto liquido. Il principio di funzionamento sfrutta la produzione corrente elettrica, che viene sensibilmente amplificata, generata per interazione tra fotoni e cristallo. Uno schermo fluorescente fornisce la classica immagine generata dal SEM.

Nella presente ricerca sperimentale, la procedura di analisi delle particelle su filtro è stata sviluppata partendo dalle più recenti conoscenze relative all'utilizzo della microscopia a scansione elettronica per lo studio del particolato [US-EPA Guideline 2002] ed allo studio dei parametri morfologici ed alla valutazione della composizione chimica elementare tramite tecniche di "single particles analysis", attraverso acquisizione dei dati di microanalisi derivanti dall'utilizzo di un sistema EDS (Energy Dispersive Microanalysis by INCA Energy system Oxford Instruments).

Il campionamento, come descritto nei paragrafi 4.1 e 4.2, è stato eseguito al fine di raccogliere il particolato su filtri in polycarbonato tipo POLICARBONAT PC40 AOX di forma circolare e con diametro del filtro di $\varnothing 47$ mm e diametro dei pori di $\varnothing 0.4 \mu\text{m}$. Questo tipo di filtro è particolarmente indicato per queste applicazioni in relazione alla sua composizione chimica ed alla natura della superficie di impatto, che all'analisi microscopica si presenta liscia con ottima risoluzione della superficie.

Per l'analisi di laboratorio si è utilizzato un microscopio a scansione elettronica SEM JEOL modello 5600 LVS, che ha come sorgente di illuminazione del campione un catodo di tungsteno, rilevatori di elettroni secondari (SE) e retrodiffusi (BSE) e un moderno sistema per il vuoto. Con questa apparecchiatura si ottengono immagini digitali con risoluzione di 1280x960 pixel; lo strumento può raggiungere ingrandimenti maggiori di 250.000x con una risoluzione finale, per esempio, di particelle di dimensioni dell'ordine dei

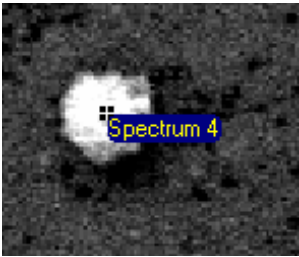
⁷² Secondo la legge di Bragg, solamente una determinata lunghezza d'onda sarà riflessa sul contatore, lunghezza d'onda che può essere variata ruotando il rivelatore. La legge di Bragg fa riferimento alla semplice equazione $n\lambda = 2d \sin\theta$, fu determinata dal fisico inglese Sir W. H. Bragg e da suo figlio Sir W. L. Bragg nel 1913 per spiegare come mai le facce di clivaggio dei cristalli sembrano riflettere i raggi X a certi angoli di incidenza (θ). La variabile d è la distanza tra gli strati atomici in un cristallo, mentre la variabile λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente; n è un numero intero.

nanometri [nm]. Il SEM è dotato un rilevatore Energy Dispersive Microanalysis (EDS). L'elaborazione dell'immagine viene effettuata tramite, una metodologia sviluppata appositamente [Grassi et al. 2004, 2006], che attraverso lo studio della distribuzione dei toni di grigio delle immagini digitali, permette la separazione del filtro (background) dalle particelle. In questo modo si possono identificare le particelle depositate sul filtro e calcolarne le distribuzioni, le concentrazioni dimensionali, in superficie e volume insieme ai i parametri morfologici.

Per l'analisi EDS delle PM sul filtro la ricopertura con un materiale metallico del campione non è utilizzata, poiché questo influenzerebbe in maniera decisa lo spettro di emissione e di conseguenza la determinazione analitica. Per evitare dunque il caricamento elettrostatico del campione si variano i parametri operativi dello strumento, riducendo ad esempio il grado di vuoto fino a raggiungere una pressione di 12 Pa. In questo tipo di analisi sempre per favorire l'emissione X a scapito della risoluzione dell'immagine viene utilizzato uno spot size di 20 nm. Il tipo di ingrandimento utilizzato varia tra 1000x e 5000x a seconda delle dimensioni delle particelle e del numero di queste che si vuole analizzare. Il tempo di acquisizione può essere variato tra i 3 e i 100 secondi con un conteggio tipico tra 1000 e 6000 fotoni•s⁻¹. Un basso tempo di acquisizione implica pochi conteggi che rischiano di creare artefatti o disturbi nello spettro di emissione del campione. Nelle analisi svolte per questa ricerca il tempo di acquisizione è stato impostato su 50 secondi che per un ampio spettro di elementi comporta un numero di conteggi variabile tra 2500 e 5500. Per acquisire lo spettro ci sono tre possibilità di individuazione della zona da analizzare:

- la prima è quella puntuale, basata cioè sulla selezione fissa di un punto per l'analisi;
- la seconda indicata con "box", consente di creare una zona di analisi tramite un rettangolo di cui si possono scegliere le dimensioni e all'interno del quale, per il tempo di acquisizione, il fascio elettronico effettua una scansione spaziale;
- l'ultima possibilità consente di selezionare un'area non regolare per seguire il profilo di una Figura e delimitare così una regione piana chiusa, anche in questo caso lo spettro è il risultato della scansione dell'area.

Una volta acquisito lo spettro e ottenuta la composizione delle particelle analizzate i dati vengono registrati per la successiva elaborazione. In Tabella 4-1 si riporta un esempio di analisi elementare di una singola particella di PM₁₀ tramite la tecnica descritta, la particella è stata analizzata tramite acquisizione dello spettro puntuale e la sua composizione percentuale è riportata nella Tabella.



Elements	Spectrum 4
Mg	5.9%
Al	14.2%
Si	38.7%
S	6.6%
Cl	1.8%
K	4.1%
Ca	20.1%
Fe	8.5%
Total	100.0%

Tab. 4.1 - Esempio di dettaglio dei risultati ottenuti dalle analisi tramite SEM – EDS

4.4.2 Analisi ICP-MS per elementi pesanti

La tecnica ICP-MS /4/ (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) interfaccia una sorgente a plasma⁷³ induttivamente accoppiata con uno spettrometro di massa a quadrupolo⁷⁴. Il principio di funzionamento (Vedi Figura 4.16) prevede un flusso di argon che trasporta il campione vaporizzato in una torcia ICP, dove lo stesso raggiunge la temperatura di 6000-8000°C e in cui hanno luogo la ionizzazione e l'atomizzazione. Il plasma risultante viene aspirato e trasportato al rivelatore. Nel caso di un ICP-MS (Mass Spectrometer) è lo spettrometro di massa a rilevare i vari elementi in funzione della massa.

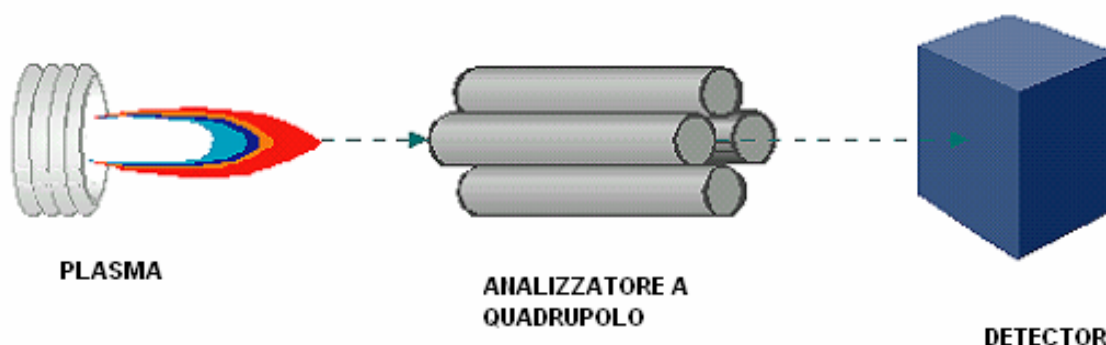
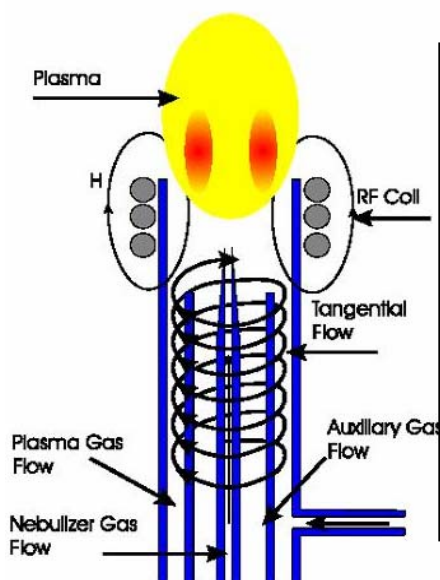


Fig. 4.16 - Schema di funzionamento sistema ICP-MS

⁷³ Nell'ICP-MS viene utilizzato plasma come sorgente di atomizzazione ed eccitazione. Il plasma è un gas elettricamente neutro con una certa percentuale di ionizzazione (~ 5 %). Il sole, i fulmini e l'aurora boreale sono esempi di plasma in natura. L'energia che mantiene un plasma analitico deriva da un campo elettrico o magnetico; essi non "bruciano" il campione. La maggior parte dei plasma analitici opera con argon o elio, cosa che rende la combustione impossibile. I plasma sono caratterizzati da alta temperatura (tipicamente nel range 600-8000 K) e da alta densità ionica ed elettronica.

⁷⁴ Nel caso dell'ICP-OES (ottico) viene utilizzato un rivelatore ottico (fotomoltiplicatore).

Il plasma ad accoppiamento induttivo (ICP) è un plasma indotto da una radiofrequenza nel quale viene utilizzata una spira di induzione (RF coil) per produrre un campo magnetico⁷⁵ (Vedi Figura 4.17 seguente).



Una bobina di metallo alimentata da un generatore di radiofrequenze (RF) raffreddata ad acqua, genera un intenso campo magnetico. Nel centro di questo avvolgimento è posta la torcia che consiste di 3 tubi in quarzo concentrici che contengono 3 flussi separati di gas Ar. Il plasma è indotto dal flusso di Ar. La ionizzazione del gas viene innescata da una scintilla. Quando la scintilla passa attraverso il gas, alcuni atomi di Ar vengono ionizzati e i risultanti cationi ed elettroni sono accelerati dal campo magnetico delle radiofrequenze. Attraverso una serie di collisioni tra le particelle cariche (Ar⁺ e elettroni) e atomi di argon, si genera un plasma stabile ad altissima temperatura. Il flusso di Ar più esterno serve invece come gas di raffreddamento per proteggere il quarzo dalla fusione. Il flusso di gas ausiliare, che passa nel tubo di mezzo, serve a mantenere il plasma caldo lontano dall'estremità del capillare centrale di iniezione.

Fig. 4.17- Schema del sistema ICP

Il campione liquido è pompato⁷⁶ nel sistema d'introduzione costituito da una camera spray e da un nebulizzatore. L'aerosol viene così iniettato alla base del plasma: durante l'attraversamento del plasma nella torcia, l'aerosol passa attraverso zone a temperatura crescenti in cui si asciuga, si vaporizza, si atomizza e infine si ionizza. Il campione quindi

⁷⁵ La spira è posta attorno ad una torcia di quarzo all'interno della quale si genera il plasma. La spira, al cui interno scorre acqua a scopo di raffreddamento, è placcata in oro o argento per fornire la minima resistenza elettrica alla radiofrequenza (non si formano ossidi). Il generatore di radiofrequenze viene utilizzato per innescare il plasma attraverso la generazione di ioni ed elettroni che si accoppiano con il campo magnetico. A causa della densità di carica e dell'energia cinetica maggiore, sono gli elettroni che trasportano la maggior parte dell'energia fornita dalla radiofrequenza.

Le radiofrequenze generalmente utilizzate sono due: 27.12 MHz o 40 MHz. La potenza dell'ICP è compresa tra 1 e 5 KW.

⁷⁶ Il campione viene introdotto nel plasma tramite una pompa peristaltica che eroga un flusso costante compreso tra 0.1 ml/min (ICP-MS) e 1 ml/min (nel caso di "Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry")

ICP-AES). La maggior parte dei campioni analizzati sono soluzioni acquose. Per le soluzioni viene utilizzato un nebulizzatore per convertire il flusso di liquido in un aerosol che consiste di particelle dal diametro compreso tra 1 e 10 µm (l'iniezione diretta di liquidi nel plasma, ne causerebbe lo spegnimento, oppure si avrebbe una desolvatazione incompleta e quindi processi di eccitazione, ionizzazione ed emissione meno efficienti).

Per l'analisi di campioni solidi è possibile operare in due modi:

- a) con il sistema *slurry-sampling*, formando una dispersione omogenea di particelle solide in un opportuno mezzo disperdente (le particelle devono avere dimensioni inferiori a 5 µm);
- b) con il sistema *laser ablation*, in cui un laser pulsato viene utilizzato per vaporizzare il campione. Il "pennacchio" così generato è trasportato alla torcia dall'argon. In questo caso si opera in atmosfera inerte per minimizzare la combustione o la formazione di ossidi metallici.

si trasforma da aerosol liquido in particelle solide e infine in un gas. Quando raggiunge la zona analitica del plasma, ad una temperatura approssimativa di 6000-7000°K, sarà in forma di atomi e ioni eccitati rappresentanti la composizione elementale del campione. L'eccitazione degli elettroni esterni produce fotoni di luce a lunghezze d'onda specifiche (emissione atomica). Inoltre, in ragione del contenuto energetico del plasma, sufficiente a rimuovere anche gli elettroni esterni dal proprio orbitale, si generano ioni che vengono trasportati e rilevati dallo spettrometro di massa: ciò rende l'ICP-MS capace di rilevare elementi in ultratracce (limiti di rivelabilità dell'ordine dei ppt (ng/l) per molti elementi della tavola periodica)⁷⁷. Le fasi principali dell'analisi ICP-MS sono schematizzate nella Figura 4.18 seguente.

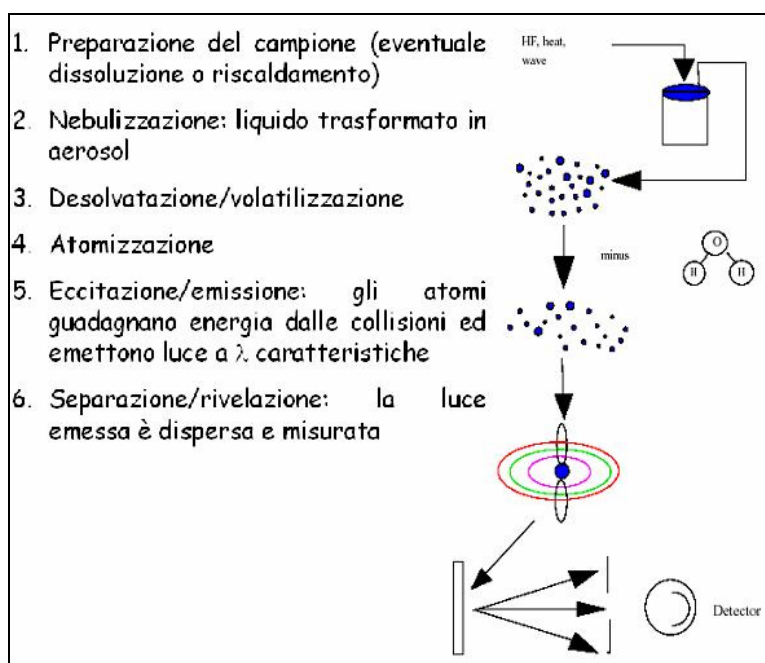


Fig. 4.18 - Schema delle diverse fasi dell'analisi ICP-MS

⁷⁷ Questo non succede per ioni negativi (quali gli alogeni) per i quali i processi di l'estrazione ed il trasporto avvengono con meccanismi diversi.

5. RISULTATI DEI CAMPIONAMENTI

Nell'ambito del presente progetto di ricerca, per i vari impianti di incenerimento (AISA, CHIMET DC0002 e CHIMET BC0006), sono stati effettuati un totale di dieci prelievi così distribuiti:

- due campionamenti di PM10 ciascuno della durata di 30 minuti utilizzando filtri in polycarbonato per la caratterizzazione chimica, morfologica e dimensionale delle polveri;
- due serie di campionamenti di PTS e PM10 (effettuati in parallelo) della durata di 120 minuti utilizzando in fibra di quarzo di elevata purezza per le determinazioni gravimetriche, isotopiche e dei metalli pesanti.

Nella Tabella 5.1 sono riportati i dati caratteristici medi delle emissioni e degli impianti, oggetto dello studio.

Impianto	COLACEM	AISA	CHIMET BC0006	CHIMET DC0002
Altezza dal suolo emissione (m)	96	60	22	22
Altezza dal suolo punto di prelievo (m)	70	20	19	19
Geometria del camino	circolare	circolare	circolare	circolare
Sezione del camino (m²)	9.62	0.95	1.13	1.53
Pressione barometrica (bar)	1013	1011	1009	1011
Velocità media del flusso gassoso (m/s)	12	21	6	8
Temperatura media (°C)	125	150	60	65
Temperatura media (K)	398	423	333	338
Portata effettiva (m³/h)	415584	71820	24408	44064
Portata effettiva normalizzata (Nm³/h)	285061	46352	20010	35590
Portata effettiva normalizzata secca (Nm³/h)	253705	37082	16809	28472
Umidità % (v/v)	11	20	16	20
O₂ (%)	14.24	12.08	16	14.05
Densità fumi (Kg/m³)	0.85325	0.7769	0.9968	0.9701
Peso Molecolare gas secco (Kg/mole)	29.064	29.184	28.976	29.11
Carico impianto (t/h)	0.5*	4.85	0.29	2.50
Tipo di rifiuto smaltito	Combustibile Da Rifiuti	Rifiuti Solidi Urbani	Rifiuti Speciali pericolosi e non pericolosi per recupero metalli preziosi	Rifiuti Ospedalieri Trattati e Rifiuti Speciali pericolosi e non
Merceologia	Combustibile Da Rifiuti	Rifiuti Solidi Urbani	Pellicole (220 kg/h forno rotativo); catalizzatori (150 kg forno statico DA10, 200 kg forno statico DA20)	Rifiuti Ospedalieri Trattati (80%) e farmaci

* Il carico dell'impianto si riferisce alla quantità di CDR incenerita

Tab. 5.1 - Caratteristiche medie delle emissioni e degli impianti

Per l'impianto di incenerimento di RSU, gestito da AISA, e per l'impianto di incenerimento di rifiuti ospedalieri di CHIMET (DC0002), sono stati inoltre eseguiti campionamenti in parallelo di PTS e PM_{2.5} della durata di circa 240 minuti, utilizzando filtri in fibra di quarzo per le determinazioni isotopiche e gravimetriche.

Per l'impianto di coincenerimento di rifiuti (COLACEM), i dati di concentrazione di PM₁₀ e di PTS si riferiscono invece a campionamenti effettuati in precedenza, nel Luglio 2006 /1/. Per tale impianto sono stati effettuati quattro campionamenti di PM₁₀ (3 della durata di 10 minuti e 1 della durata di 20 minuti) e uno di polveri totali (della durata di 20 minuti), con l'utilizzo di filtri in polycarbonato per il PM₁₀ e in fibra di quarzo per le polveri. Dei quattro filtri in polycarbonato solo due sono stati precedentemente tarati, in modo da ricavare la quantità di particolato fine depositato con metodo gravimetrico. Il campionamento delle polveri totali è avvenuto contemporaneamente a quello di PM₁₀ (della durata di 20 minuti).

5.1 Concentrazioni alle emissioni di PM

La normativa vigente (D. Lgs. 133 del 11-05-05) in materia di incenerimento dei rifiuti individua la concentrazione come il parametro di riferimento per valutare la conformità delle emissioni di polveri ai valori limite stabiliti.

Da notare che i suddetti valori, media su 24 ore e su 30 minuti⁷⁸, si riferiscono alla quantità di polveri totali, senza considerare la distribuzione dimensionale delle particelle stesse.

Il citato decreto stabilisce inoltre un tenore di ossigeno di riferimento dell'11% e del 10%, rispettivamente per gli impianti di incenerimento (CHIMET ed AISA) e coincenerimento (COLACEM) rifiuti, come riportato nella Tabella 5.2. I valori di concentrazione di PTS e di PM₁₀ per le diverse emissioni, indicati nelle Tabelle 5.3 e 5.4 seguenti, sono stati pertanto calcolati tenendo conto di tali correzioni.

	Valore limite media su 24 ore (mg/Nm ³)	Valore limite media su 30 minuti (mg/Nm ³)	Tenore di ossigeno di riferimento (%)
Impianti di incenerimento rifiuti (AISA-CHIMET)	10	30	11
Impianti di coincenerimento rifiuti (COLACEM)	30	----	10

Tab. 5.2 - Valori limite polveri totali (D. Lgs. 133/05)

⁷⁸ Per i forni per cemento che coinceneriscono rifiuti (COLACEM) la normativa vigente prevede il solo valore limite di emissione come concentrazione media giornaliera.

	PTS (mg/N ³)*	PTS (g/h)	PTS (mg/t materiale incenerito)	% del valore limite PTS (media su 30 minuti)	% del valore limite PTS (media su 24 ore)	PM10 (mg/Nm ³)*	PM10 (g/h)	PM10 (mg/t materiale incenerito)	% del valore limite PTS (media su 30 minuti)	% del valore limite PTS (media su 24 ore)
Campionamento 1 AISA	1.64	44.36	11588.31	5.47	16.42	0.80	21.68	5663.46	2.67	8.02
Campionamento 2 AISA	1.65	44.70	11675.44	5.51	16.54	0.52	14.01	3659.47	1.73	5.19
Campionamento 1 CHIMET (Rifiuti Ospedalieri Trattati)	1.29	27.35	10941.47	4.30	12.90	0.84	17.78	7111.95	2.80	8.39
Campionamento 2 CHIMET (Rifiuti Ospedalieri Trattati)	1.31	27.70	11078.23	4.35	13.06	0.64	13.57	5429.70	2.13	6.40
Campionamento 1 CHIMET (Recupero metalli preziosi)	0.80	6.72	23184.19	2.67	8.00	0.42	3.53	12171.70	1.40	4.20
Campionamento 2 CHIMET (Recupero metalli preziosi)	0.66	5.55	19126.96	2.20	6.60	0.36	3.03	10432.88	1.20	3.60
Campionamento 1 COLACEM (Forno cottura clinker)	9.76	2379.75	----	----	32.45	6.72	1638.93	----	----	22.35

*Valori corretti al tenore di ossigeno di riferimento

Tab. 5.3 - Concentrazione alle emissioni e confronto con i valori limite stabiliti per le polveri totali

Parametro	Valore limite (mg/Nm ³)*		Impianto	PTS			PM10		
	Valore medio su 30 minuti	Valore medio su 24 ore		Concentrazione (mg/Nm ³ *)	% del valore limite (media su 30 minuti)	% del valore limite (media su 24 ore)	Concentrazione (mg/Nm ³ *)	% del valore limite (media su 30 minuti)	% del valore limite (media su 24 ore)
Particolato	30	10	AISA	1.65	5.49	16.48	0.66	2.20	6.60
			CHIMET DC0002	1.30	4.33	12.98	0.74	2.47	7.40
			CHIMET BC0006	0.73	2.43	7.30	0.39	1.30	3.90
			COLACE M	9.76	----	32.45	6.73	----	22.35

*Valori corretti al tenore di ossigeno di riferimento

Tab. 5.4 - Valori medi di concentrazione alle emissioni e confronto con i valori limite stabiliti per le polveri totali

I valori di concentrazione, da paragonare con i limiti delle autorizzazioni, ossia le concentrazioni di PTS, permettono di verificare il rispetto dei limiti imposti per tutti gli impianti. Nel dettaglio la quantità di PTS, espressa come concentrazione ⁷⁹, risulta essere mediamente inferiore a 2 mg/Nm³ per le emissioni degli impianti AISA (circa 1.7 mg/Nm³) e CHIMET (circa 1.3 mg/Nm³ e 0.7 mg/Nm³ rispettivamente, per la linea Rifiuti Ospedalieri Trattati-DC0002 e la linea Recupero metalli preziosi-BC0006). Per l'impianto COLACEM i valori di concentrazione sono superiori di quasi un ordine di grandezza (dell'ordine di 10 mg/Nm³); ciò è giustificabile per i diversi sistemi di abbattimento utilizzati, filtri a maniche per i primi impianti ed elettrofiltri per l'impianto COLACEM.

Va però precisato che lo scopo primario dell'indagine non era quello di verificare il rispetto dei limiti di emissione bensì approfondire le conoscenze sulla caratterizzazione del particolato emesso dagli impianti esaminati.

I valori di concentrazione delle PTS e del PM10 per i quattro impianti considerati vengono messi a confronto nei grafici delle Figure 5.1, 5.2 e 5.3 seguenti.

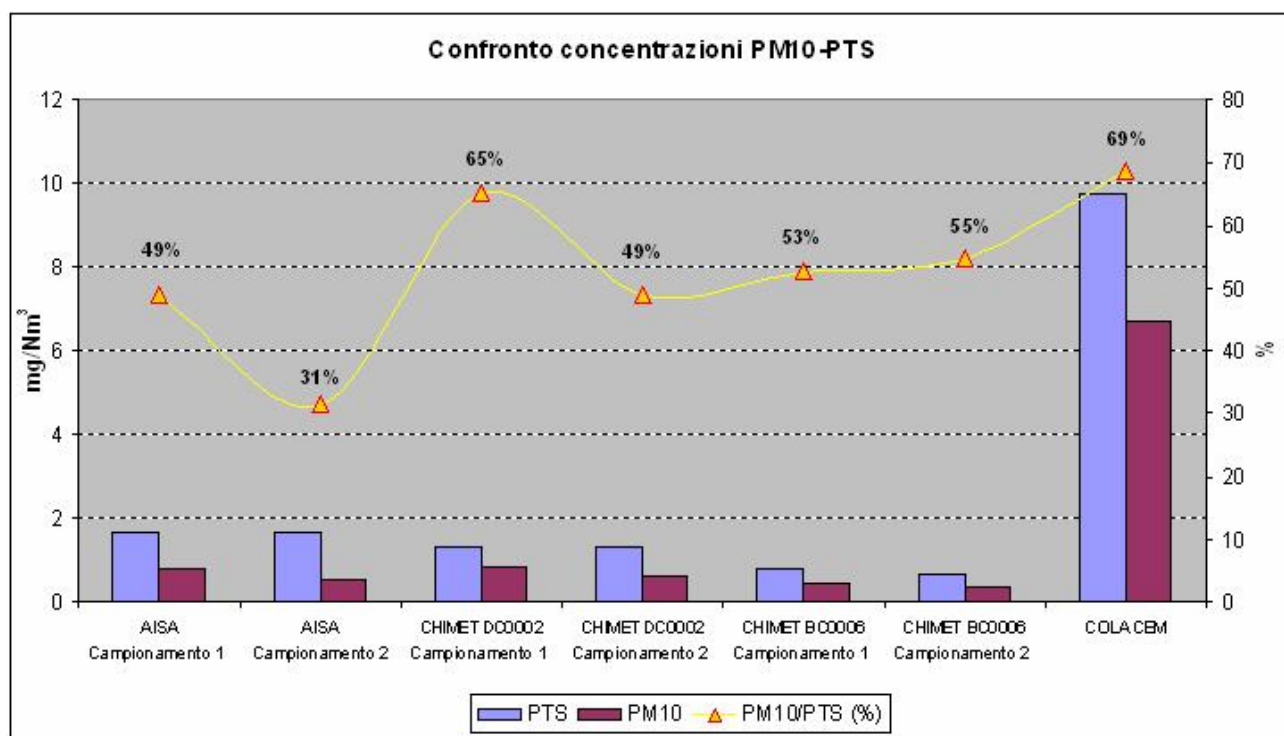


Fig. 5.1 - Confronto concentrazioni di PM10 e PTS con i valori limite fissati per le polveri totali, con l'indicazione della percentuale di PM10 rispetto alle PTS

⁷⁹ I valori sono corretti al tenore di ossigeno di riferimento (11% per gli impianti AISA e CHIMET e 10% per l'impianto COLACEM)

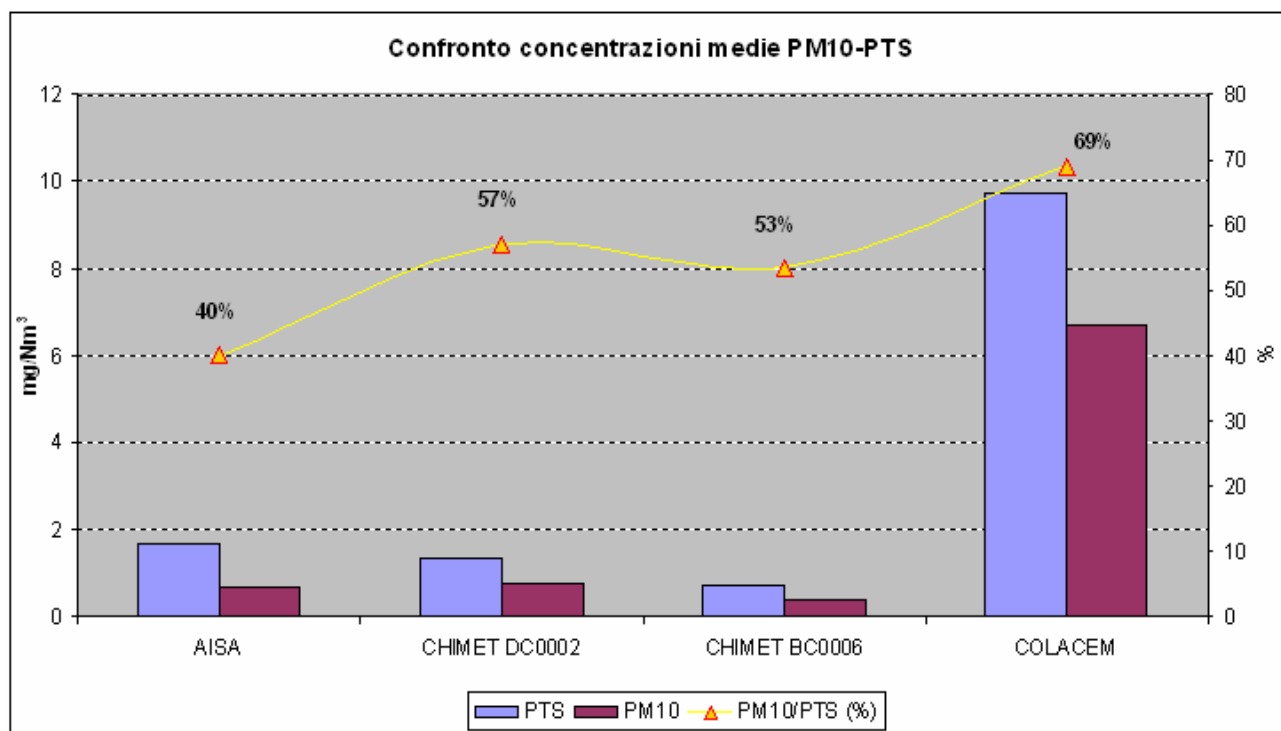


Fig. 5.2 - Confronto concentrazioni medie di PM10 e PTS con i valori limite fissati per le polveri totali, con l'indicazione della percentuale media di PM10 rispetto alle PTS

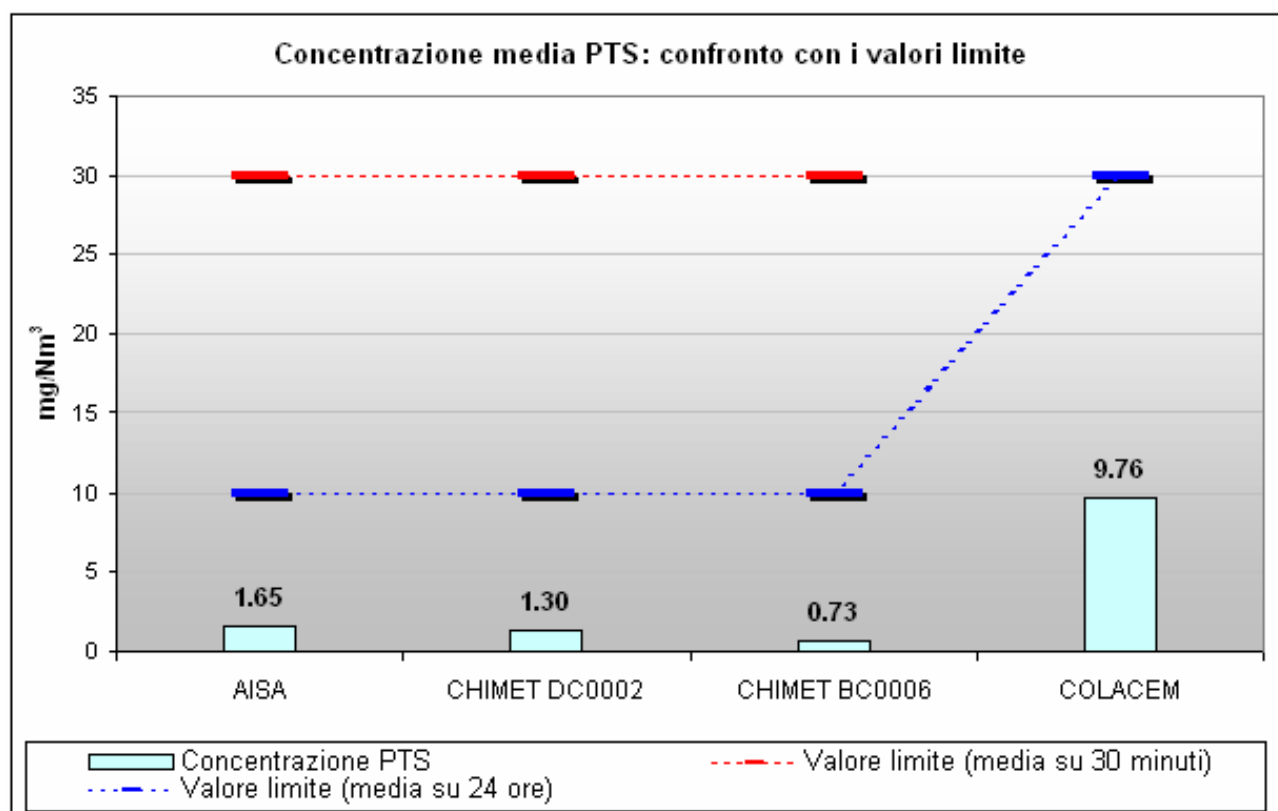


Fig. 5.3 - Confronto concentrazioni medie di PTS (i cui valori, espressi in mg/Nm³, sono stati indicati in nero) con i limiti fissati dalla normativa vigente

5.2 Rapporti PM10/PTS e PM2.5/PTS

Le analisi hanno evidenziato che la percentuale di PM10 rispetto al particolato totale è dell'ordine del 40% per l'impianto AISA, linea di incenerimento RSU, del 50% per l'impianto CHIMET, linea di trattamento di Rifiuti Speciali Pericolosi e Non Pericolosi per recupero metalli preziosi, del 60% per l'impianto CHIMET, linea Rifiuti Ospedalieri Trattati, e del 70% per il cementificio COLACEM (come riportato nei grafici delle Figure 5.1 e 5.2).

E' stato inoltre possibile valutare che il 15% e il 55% delle polveri totali è costituito da particelle aventi diametro inferiore a 2.5 μm (PM2.5), rispettivamente per i campionamenti effettuati sull'impianto AISA e CHIMET linea DC0002, come indicato nella Tabella 5.5.

A breve sono previsti campionamenti di PM 2.5 anche per gli altri due impianti (CHIMET BC0006 e COLACEM).

	Portata effettiva (m^3/h)	Portata effettiva normalizzata (Nm^3/h)	Portata effettiva normalizzata secca (Nm^3/h)	Concentrazione PTS* (mg/Nm^3 *)	PM10/PTS (%)	PM2.5/PTS (%)
AISA	75650	48741	39335	1.65	40	15
CHIMET DC0002	50306	40717	32285	1.30	57	55
CHIMET BC0006	24408	20010	16809	0.73	53	
COLACEM	415584	285061	253705	9.76	69	

*Valori corretti al 10% (COLACEM) e all'11% (AISA e CHIMET) di ossigeno in conformità alla normativa vigente (D. Lgs. 133/05)

Tab. 5.5 - Valori medi di concentrazione alle emissioni e percentuale di particelle di dimensioni inferiori a 10 μm e 2.5 μm rispetto al particolato totale

La Figura 5.4 seguente mostra la distribuzione percentuale delle particelle, riferite alla massa, ipotizzando, per ciascun impianto, una composizione dimensionale del materiale particolato uguale alla media dei valori risultanti dai diversi campionamenti. Va notato che per la linea CHIMET BC0006 e per l'impianto COLACEM, non avendo ancora effettuato campionamenti di PM2.5, la distribuzione dimensionale va intesa come

suddivisione tra particelle di dimensioni inferiore / superiore a 10 μm . Nel grafico sono stati inoltre indicati i valori medi di concentrazione di PTS per ciascuno dei quattro impianti.

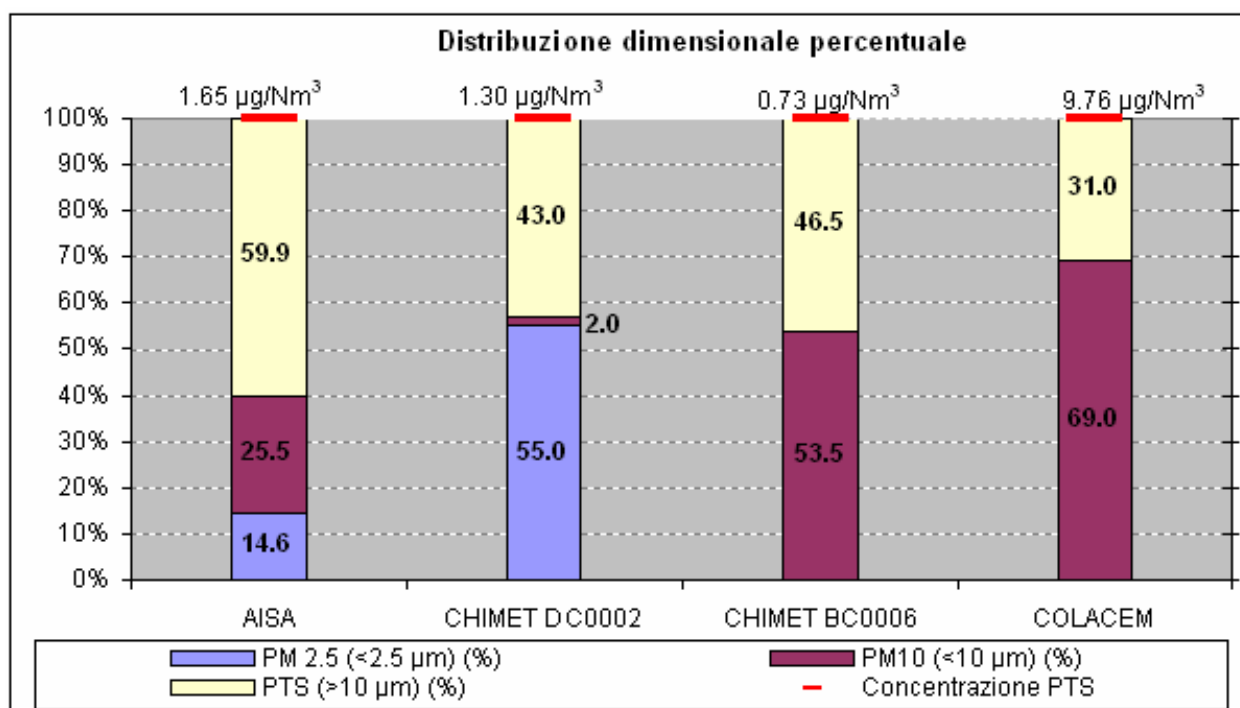


Fig. 5.4 - Distribuzione percentuale delle particelle di particolato suddivise in tre fasce dimensionali (dimensioni $x \leq 2.5 \mu\text{m}$, $2.5 < x \leq 10 \mu\text{m}$, $x > 10 \mu\text{m}$) con l'indicazione dei valori medi di concentrazione per ciascuno degli impianti considerati. Per la linea CHIMET BC0006 e per l'impianto COLACEM la distribuzione dimensionale va intesa come suddivisione tra particelle di dimensioni $<$ o $> 10 \mu\text{m}$.

5.3 Composizione chimica delle PM

La concentrazione dei metalli pesanti nelle PTS e nel PM10 è stata determinata mediante analisi del particolato depositato sui filtri in fibra di quarzo, impiegando la tecnica ICP-MS (presso i laboratori ARPAT - Dipartimento Provinciale di Grosseto). Le analisi sono state effettuate per le polveri campionate negli impianti AISA, CHIMET DC0002 e CHIMET BC0006; per l'impianto COLACEM saranno effettuate in seguito a nuovi campionamenti di PM10, previsti a breve.

La quantità di metalli pesanti rappresenta una percentuale importante delle polveri campionate nell'impianto AISA, per le quali costituisce rispettivamente il 16% e il 19% delle PTS e del PM10 depositati sui filtri (Vedi Figura 5.5). Negli impianti CHIMET, sia nella linea DC0002 che nella linea BC0006, i metalli pesanti presenti nel materiale particolato (sia come PTS che in forma di PM10) rappresentano percentuali inferiori (rispettivamente intorno all'1% e al 3%).

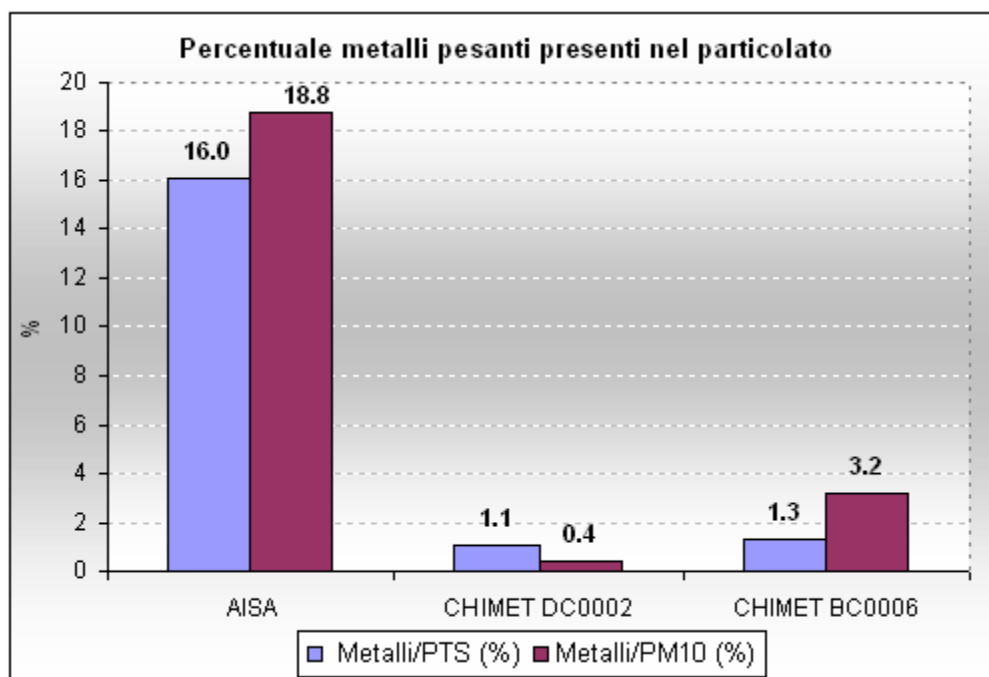


Fig. 5.5 - Percentuale di metalli pesanti (i cui valori sono stati indicati in nero) presenti nelle particelle di PTS e di PM10 raccolte sui filtri in fibra di quarzo

Considerando la quantità di metalli espressa come flusso in massa (Vedi Figura 5.6), l'impianto AISA è quello al quale sono associate le maggiori emissioni di polveri e di metalli pesanti, seguito dall'impianto CHIMET, linea DC0002 (per il quale, pur essendo le emissioni di PTS e di metalli pesanti molto inferiori, presenta una quantità di PM10 comparabile) e infine da CHIMET, linea BC0006.

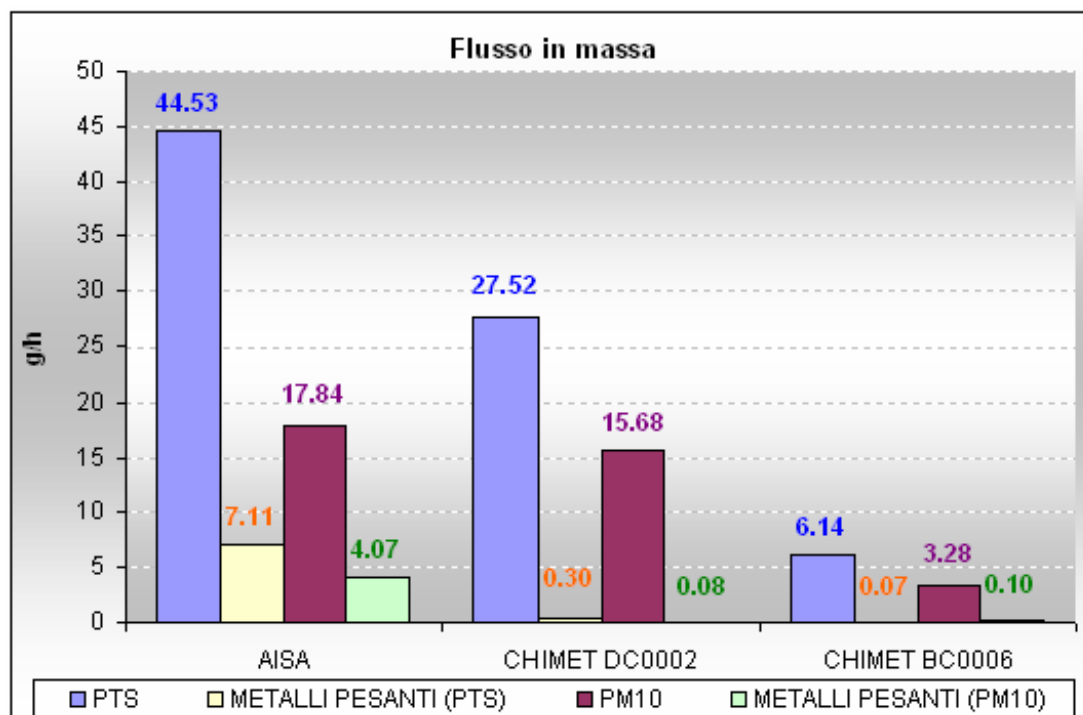


Fig. 5.6 - Flusso in massa di materiale particolato (PTS e PM10) e dei metalli pesanti (presenti nelle PTS e nel PM10) espressi in g/h

Da un esame della Tabella 5.6 e delle Figure 5.7 e 5.8, si può osservare che tra i diversi metalli, emerge una netta prevalenza di piombo e soprattutto di zinco nelle polveri emesse dall'impianto AISA, che, nel loro insieme, rappresentano oltre il 90% dei metalli pesanti presenti nelle polveri, ed il 15% e il 17% rispettivamente del PM10 e delle PTS ⁸⁰.

Metalli (mg/Nm ^{3*})	AISA		CHIMET DC0002		CHIMET BC0006	
	PTS	PM10	PTS	PM10	PTS	PM10
Cadmio (Cd)	6.34E-04	4.57E-04	7.05E-05	4.34E-05	1.13E-05	2.10E-05
Tallio (Tl)	1.08E-05	6.28E-06				
Antimonio (Sb)	2.63E-03	1.48E-03	3.52E-05	1.81E-05	1.67E-05	1.68E-04
Arsenico (As)	7.92E-05	3.43E-05	1.76E-05	1.81E-05	1.67E-05	2.10E-05
Cobalto (Co)	4.75E-05	1.71E-05	7.05E-05	1.81E-05	2.00E-05	1.17E-05
Cromo (Cr)	1.65E-03	1.83E-03	3.10E-03	3.26E-04	1.20E-03	1.51E-03
Manganese (Mn)	3.07E-03	1.54E-03	3.38E-03	5.79E-04	1.00E-03	1.09E-03
Nichel (Ni)	5.39E-04	7.99E-04	2.47E-03	5.43E-04	1.00E-03	9.22E-04
Piombo (Pb)	5.07E-02	3.13E-02	1.41E-04	1.81E-05	2.00E-04	1.68E-04
Rame (Cu)	7.45E-03	2.74E-03	1.27E-03	2.89E-04	7.34E-04	5.20E-04
Stagno (Sn)	5.86E-03	3.37E-03			3.34E-05	4.19E-05
Vanadio (V)	8.24E-05	9.71E-05	1.76E-05	1.81E-05	1.67E-05	4.19E-05
Zinco (Zn)	1.90E-01	1.07E-01	3.38E-03	1.81E-03	4.20E-03	6.96E-03

* Valori corretti all'11% di ossigeno in conformità alla normativa vigente (D. Lgs. 133/05)

In base al Rapporto ISTISAN 04/15 "Trattamento dei dati inferiori al limite di rilevabilità nel calcolo dei risultati analitici", i valori inferiori al limite di rilevabilità sono stati valutati pari al 50% del valore rilevabile.

Tab. 5.6 - Concentrazione dei metalli pesanti presenti nelle emissioni di PTS e di PM10

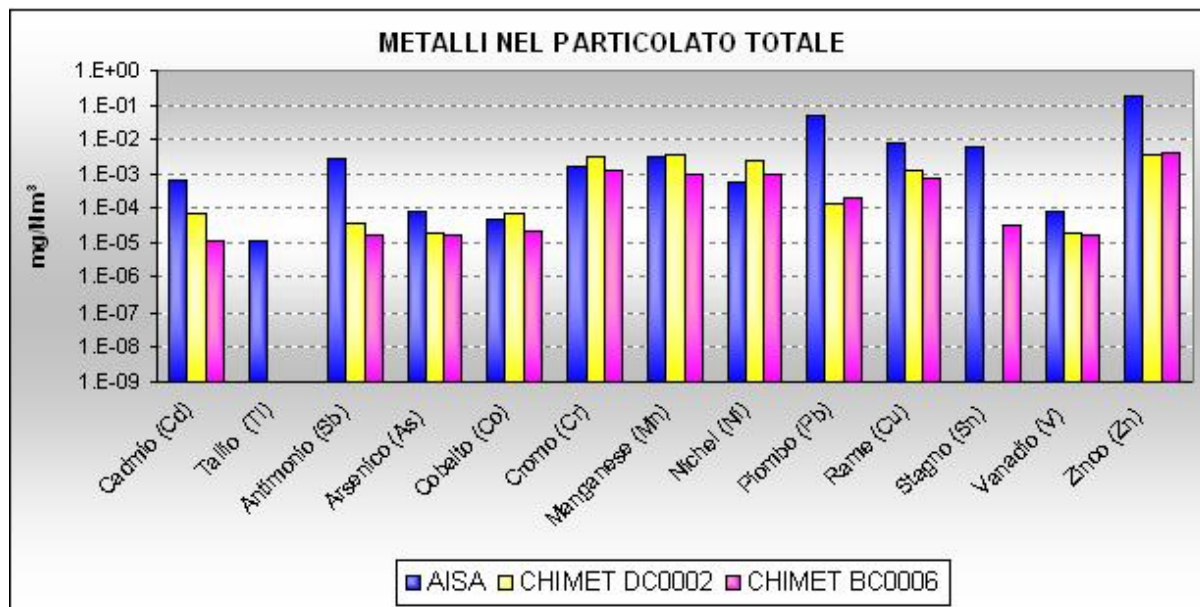


Fig. 5.7 - Concentrazione di metalli pesanti nelle particelle di PTS (scala logaritmica)

⁸⁰ Lo zinco rappresenta rispettivamente il 13% e il 12% delle PTS e del PM10, mentre il piombo rispettivamente il 4% e il 3%. La concentrazione di piombo è dell'ordine di 10⁻² mg/Nm³ mentre quello dello Zn di circa 10⁻¹ mg/Nm³.

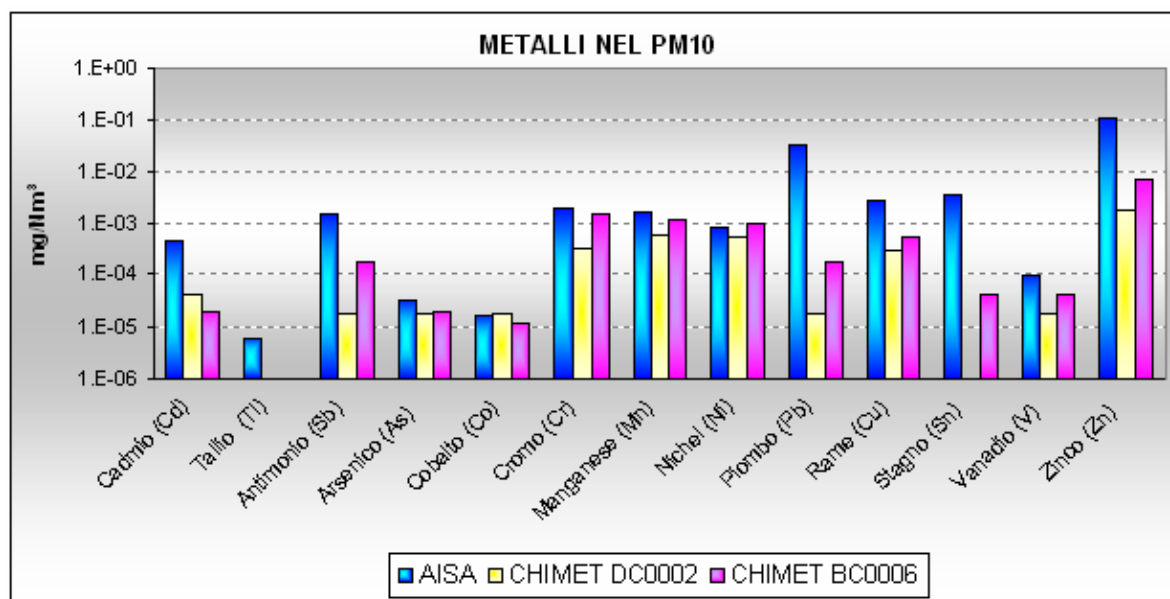


Fig. 5.8 - Concentrazione di metalli pesanti nelle particelle di PM10 (scala logaritmica)

Tra gli altri metalli, si evidenziano il rame, lo stagno, il manganese, l'antimonio ed il cromo (in concentrazioni intorno a valori dell'ordine di 10^{-3} mg/Nm³), in concentrazioni più basse, il cadmio e il nichel (valori dell'ordine di 10^{-4} mg/Nm³) e il vanadio, l'arsenico, il cobalto ed il tallio (valori dell'ordine di 10^{-5} – 10^{-6} mg/Nm³).

Nelle polveri campionate nell'impianto CHIMET DC0002 si nota l'assenza dello stagno e del tallio, mentre lo zinco è ancora il metallo che si presenta con le maggiori concentrazioni (dell'ordine di 10^{-3} mg/Nm³); seguono manganese, nichel, cromo e rame (concentrazioni comprese tra 10^{-3} e 10^{-4} mg/Nm³), quindi cadmio, vanadio, piombo, cobalto, arsenico e antimonio, con concentrazioni dell'ordine 10^{-5} mg/Nm³.

Le polveri emesse dall'impianto CHIMET BC0006 sono quelle che generalmente presentano la minore concentrazione di metalli pesanti nelle PTS (fanno eccezione lo zinco ed il piombo, rispetto all'impianto CHIMET DC0002, ed il nichel, rispetto all'impianto AISA); al contrario, nel PM10, pur essendo la concentrazione dei metalli inferiore a quella riscontrata nelle emissioni dell'impianto AISA (tranne che per il nichel), risulta generalmente superiore rispetto a quelle dell'impianto CHIMET DC0002 (ad eccezione di arsenico e cobalto). Va notato comunque che, trattandosi di valori dell'ordine di 10^{-3} mg/Nm³ o inferiori, le differenze, seppur esistenti, sono scarsamente significative.

Le polveri della linea CHIMET BC0006 sono caratterizzate dall'assenza di tallio; lo stagno è invece presente, anche se con concentrazioni dell'ordine di 10^{-5} mg/Nm³. Il metallo che presenta la maggior concentrazione è ancora lo zinco (circa 10^{-3} mg/Nm³), insieme a cromo e manganese; seguono nichel, rame e piombo (valori dell'ordine di 10^{-4}

mg/Nm³) ed antimonio, vanadio, stagno, arsenico, cadmio e cobalto (valori compresi tra 10⁻⁴ e 10⁻⁵ mg/Nm³).

Le Figure 5.9 e 5.10 seguenti rappresentano, in forma di istogrammi, il rapporto tra la concentrazione delle singole specie metalliche e la concentrazione delle PTS o del PM10, espressi in forma di percentuale. Da notare la scala logarithmica delle ordinate, necessaria per l'impossibilità di rappresentare, con una scala lineare, valori diversi di alcuni ordini di grandezza.

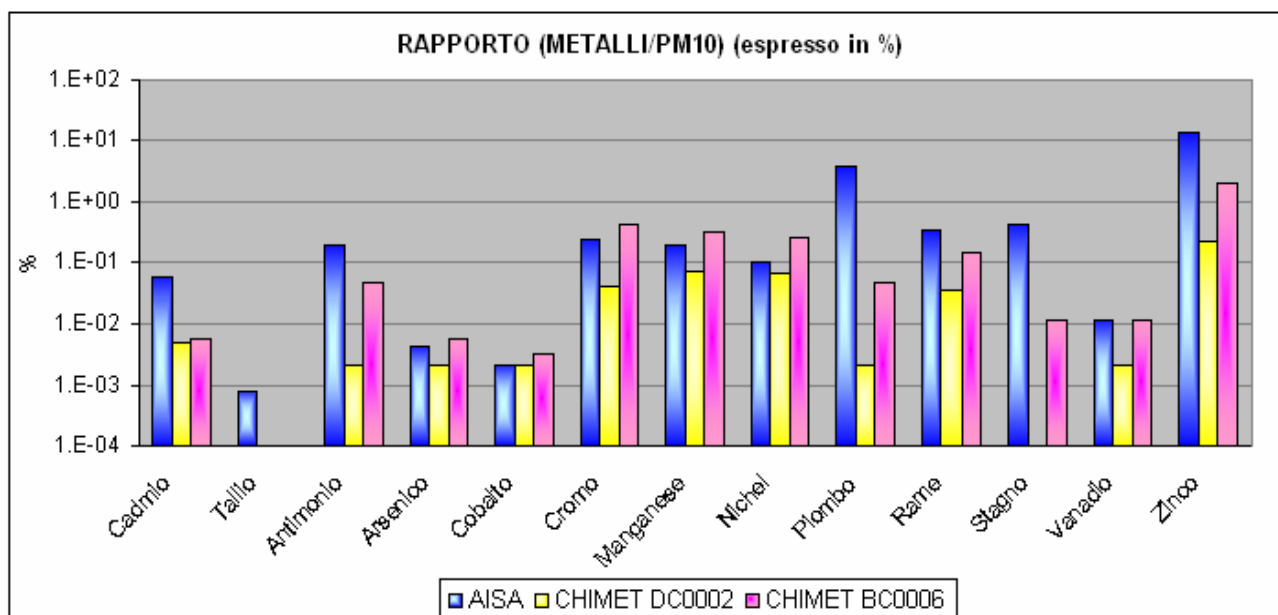


Fig. 5.9 - Rapporto tra le concentrazioni di metalli pesanti e la concentrazione di PM10 (espresso in %, su una scala delle ordinate logarithmica)

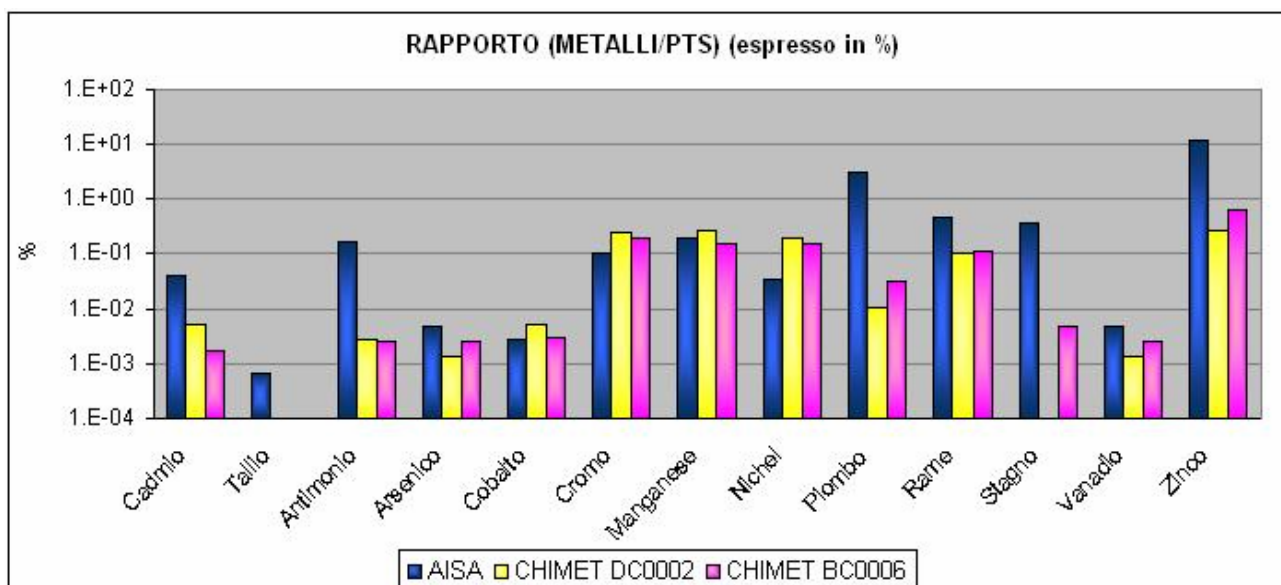


Fig. 5.10 - Rapporto tra le concentrazioni di metalli pesanti e la concentrazione di PM10 (espresso in %, su una scala delle ordinate logarithmica)

Da un'osservazione attenta dei grafici delle Figure sopra riportate, si notano, per alcuni metalli, maggiori concentrazioni nel PM10 che nelle PTS. Il fatto, apparentemente paradossale, può essere giustificato dall'incertezza associata con i metodi e con le tecniche di misura e di campionamento. Ciò è ancora più evidente nella Figura 5.11 seguente, che, confrontata con la Tabella 5.6 e le Figure 5.7 e 5.8, mostra come tali "anomalie" generalmente sono associate a valori di concentrazione dell'ordine di 10^{-4} – 10^{-5} , quindi molto vicini al limite strumentale.

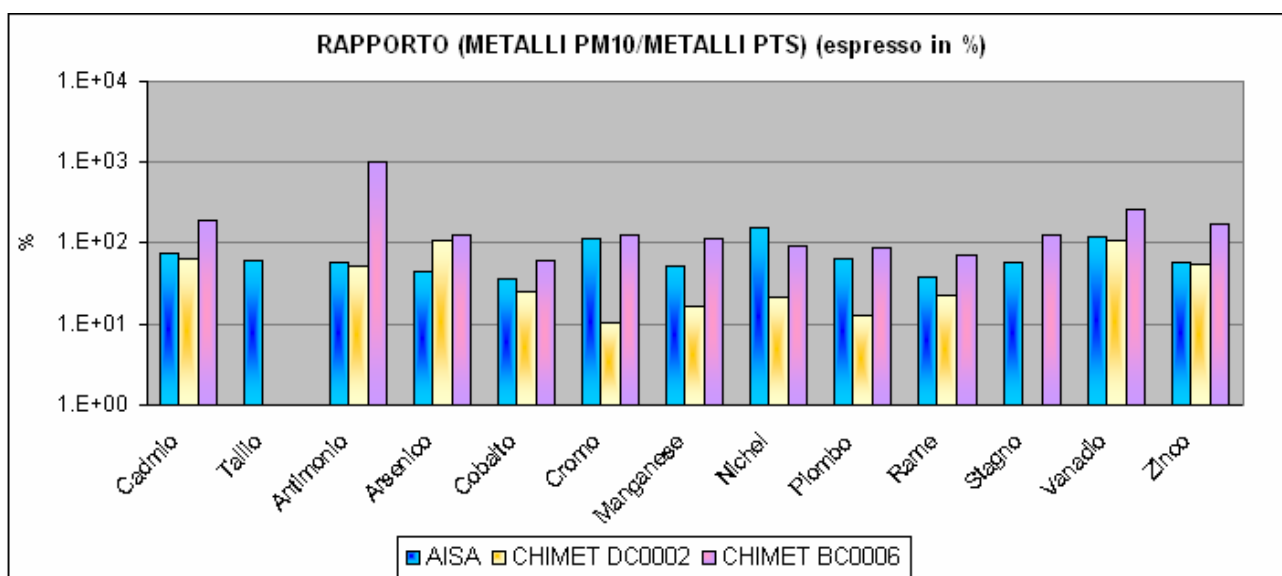


Fig. 5.11 - Rappresentazione, su una scala logaritmica delle ordinate, del rapporto (espresso in %) tra le concentrazioni dei metalli presenti nelle PTS e nel PM10

Analogamente a quanto sopra, gli istogrammi riportati nella Figura 5.12 che segue sintetizzano, per ciascun impianto, la distribuzione dei metalli pesanti nelle PTS e nel PM10.

Le emissioni di polveri degli impianti AISA e CHIMET BC0006 risultano simili sia per quanto riguarda i metalli presenti (quasi tutte le specie) che la distribuzione degli stessi tra polveri totali e particolato fine. In particolare la quantità di metalli presente nel PM10 generalmente comparabile a quella relativa alle PTS, evidenzia come, per tali impianti, i metalli pesanti risultano concentrati proprio nella frazione fine del particolato. Al contrario l'impianto CHIMET DC0002, si distingue dalla presenza di un minor numero di specie metalliche e da una minore concentrazione degli stessi nel PM10 rispetto alle PTS; ciò significa una frazione fine del particolato meno ricca di metalli pesanti, che si concentrano invece nella frazione più grossolana.

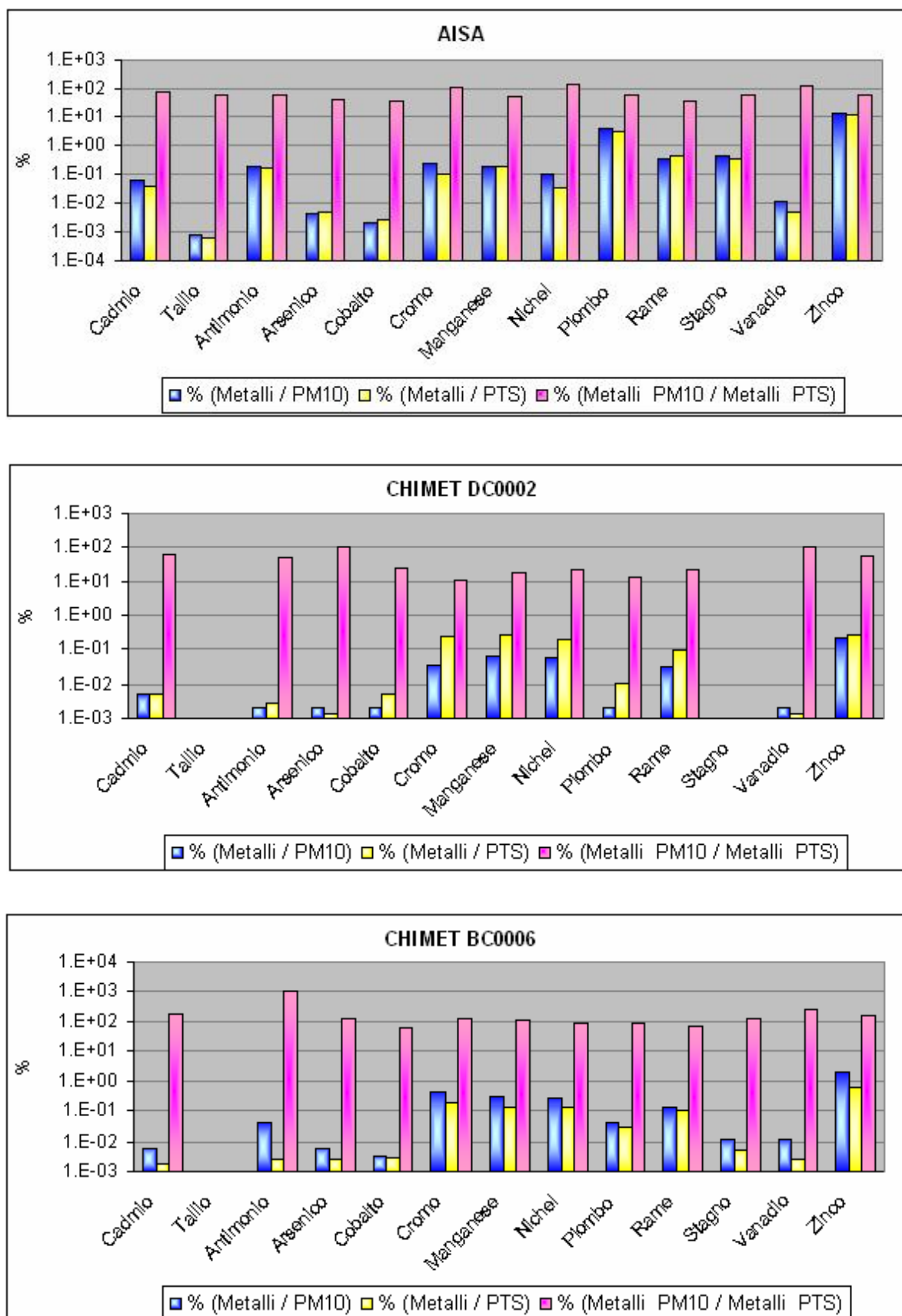


Fig. 5.12 - Rappresentazione, su una scala logaritmica delle ordinate, del rapporto tra le concentrazioni di metalli pesanti e la concentrazione di PTS e di PM10 (espresso in %) e tra la concentrazione dei metalli presenti nelle PTS e la concentrazione degli stessi metalli nel PM10 (espresso in %).

Per i metalli pesanti la legislazione vigente prevede valori limite cumulativi rispettivamente per le concentrazioni di:

- cadmio e tallio;
- antimonio, arsenico, piombo, cromo, cobalto, rame, manganese, nichel e vanadio;
- stagno e zinco.

Le Tabelle e i grafici delle Figure di seguito riportati riportano, per ciascuno dei tre gruppi, il valore limite e la disposizione normativa di riferimento (Tabella 5.7), e il confronto tra lo stesso e la concentrazione dei metalli pesanti, misurata nelle PTS e nel PM10 (Tabella 5.8 e Figura 5.13).

Parametro	(Cd+Tl)	(Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V)	Σ metalli pesanti
Valore limite (mg/Nm ³)*	0.05	0.5	5

* Valori corretti all'11% di ossigeno in conformità alla normativa vigente (D. Lgs. 133/05)

Valore limite fissato dal D. Lgs. 133/05

Valore limite fissato dal documento "Modalità tecniche ed amministrative relative alle autorizzazioni ex DPR 203/88", approvato dal Comitato di Coordinamento di cui all'art. 18 della L.R. 5 Maggio 1994 n. 33

Tab. 5.7 - Valori limite imposti dalla normativa vigente per i metalli pesanti

	IMPIANTO	AISA	CHIMET DC0002	CHIMET BC0006
(Cd+Tl)	Concentrazione nelle PTS (mg/Nm ³)*	0.00060	0.00007	0.00001
	% del valore limite	1.29	0.14	0.02
	Concentrazione nel PM10 (mg/Nm ³)*	0.00050	0.00004	0.00002
	% del valore limite	0.93	0.09	0.04
(Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V)	Concentrazione nelle PTS (mg/Nm ³)*	0.066	0.010	0.004
	% del valore limite	13.25	2.1	0.84
	Concentrazione nel PM10 (mg/Nm ³)*	0.040	0.002	0.004
	% del valore limite	7.98	0.37	0.89
Σ metalli pesanti	Concentrazione nelle PTS (mg/Nm ³)*	0.263	0.013	0.008
	% del valore limite	5.25	0.26	0.16
	Concentrazione nel PM10 (mg/Nm ³)*	0.150	0.004	0.011
	% del valore limite	3.0	0.08	0.22

* Valori corretti all'11% di ossigeno in conformità alla normativa vigente

Tab. 5.8 - Concentrazione dei metalli pesanti nelle PTS e nel PM10 e confronto con i valori limite

La quantità di metalli pesanti presente nelle polveri campionate permette di verificare, per ciascuno dei tre impianti, la conformità a quanto prescritto dalla normativa

vigente, assicurando il rispetto dei limiti di legge, entro ampi margini cautelativi. Come mostrato anche nei grafici delle Figure seguenti (da notare la scala logaritmica delle ordinate), la concentrazione cumulativa di antimonio, arsenico, piombo, cromo, cobalto, rame, manganese, nichel e vanadio, che, rispetto alle altre due, è la categoria che più si avvicina al limite imposto, in realtà rappresenta, al massimo, solo il 13% di tale valore. Il cadmio ed il tallio sono invece i metalli con la concentrazione cumulativa più bassa, raggiungendo, al massimo, valori intorno all'1% del valore limite.

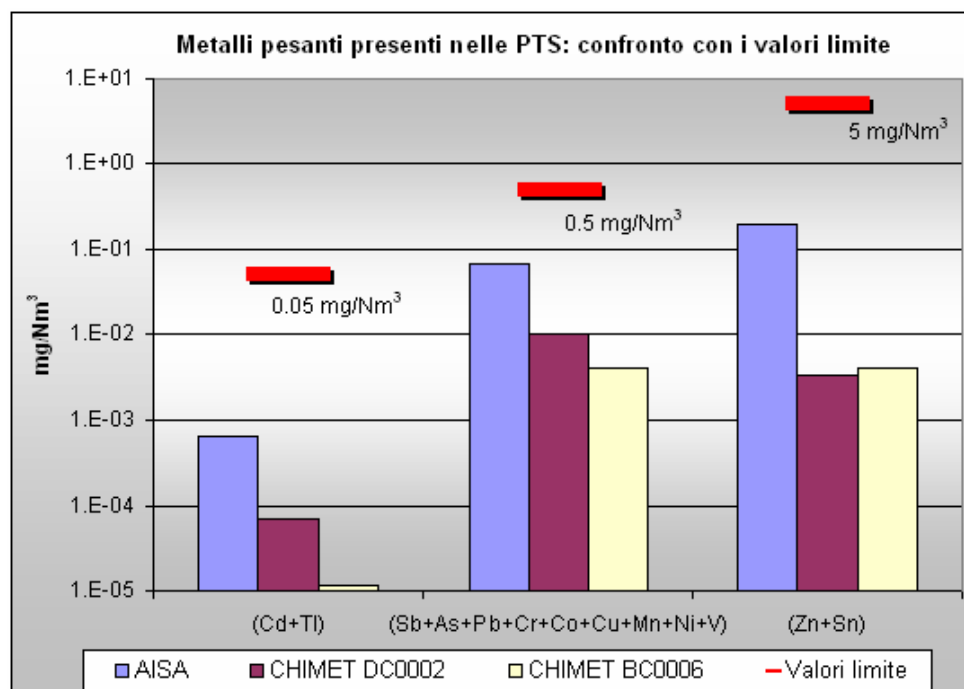


Fig. 5.13 - Confronto delle concentrazioni dei metalli pesanti presenti nelle PTS con i limiti fissati dalla normativa vigente (scala logaritmica)

Rispetto ai tre impianti, le polveri emesse dalla linea di smaltimento di RSU di AISA, sono quelle che presentano le concentrazioni di metalli pesanti più elevate, seppur risultando inferiori ai limiti di legge di uno o più ordini di grandezza. La quantità di antimonio, arsenico, piombo, cromo, cobalto, rame, manganese, nichel e vanadio presente nelle polveri rappresenta in media l'11% del valore limite, mentre le concentrazioni di stagno e zinco e quelle di cadmio e tallio ne costituiscono rispettivamente circa il 3% e l'1%. Le emissioni dell'impianto CHIMET DC0002 mediamente si assestano a valori dell'ordine dello 0.1% del valore limite per cadmio e tallio, dell'1% per antimonio, arsenico, piombo, cromo, cobalto, rame, manganese, nichel e vanadio e dello 0.05% per zinco e piombo.

Analogamente all'impianto DC0002, le polveri emesse dalla linea CHIMET BC0006 presentano concentrazioni di antimonio, arsenico, piombo, cromo, cobalto, rame,

manganese, nichel e vanadio e di zinco e piombo mediamente dell'ordine dello 0.1% dei rispettivi valori limite e dello 0.03% di cadmio e tallio.

I grafici della Figura 5.15 seguente mostrano in maniera più evidente la differenza tra i valori calcolati e i limiti imposti dalla normativa. Gli istogrammi, riportati per ciascun impianto, rappresentano le concentrazioni dei metalli pesanti presenti nelle PTS e nel PM10 campionati, espressi in forma di percentuale del valore limite.

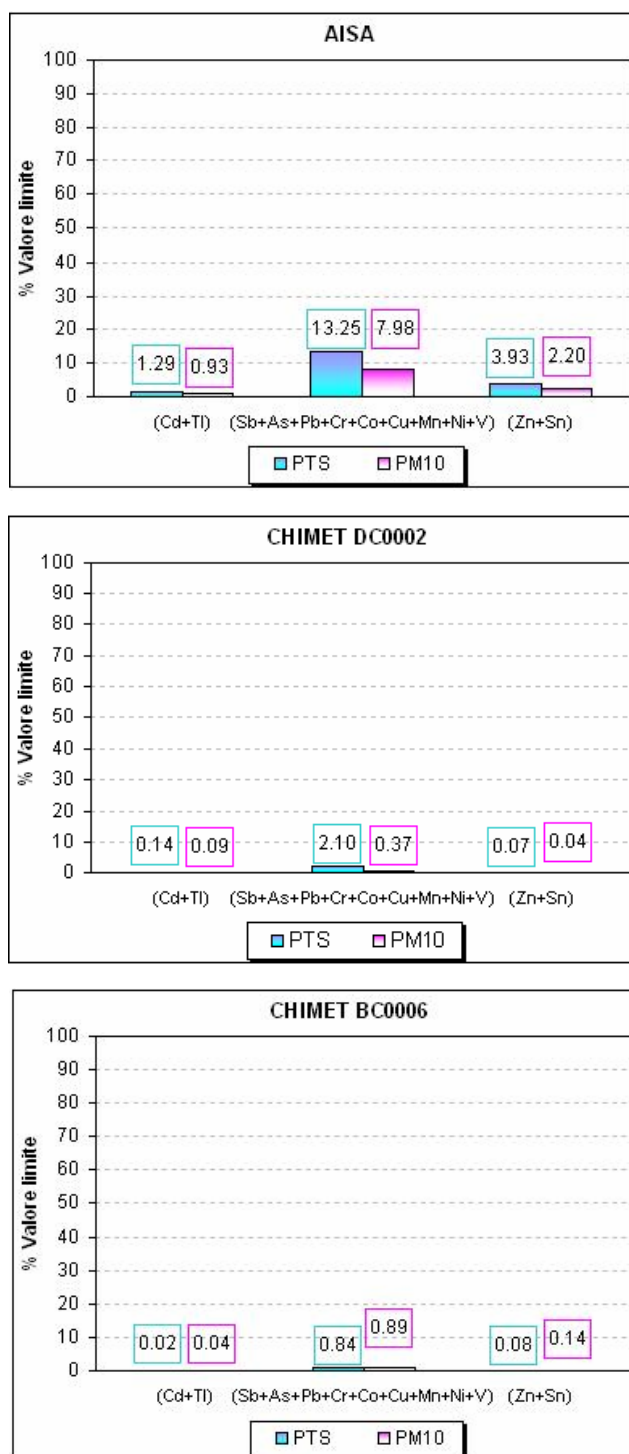


Fig. 5.15 - Concentrazioni dei metalli pesanti presenti nelle PTS e nel PM10 espressi sotto forma di percentuale del valore limite imposto dalla normativa vigente

5.4 Forma e dimensioni delle PM

Le analisi effettuate sui campioni di PM₁₀ utilizzando il microscopio a scansione elettronica, SEM, corredato da un sistema di microanalisi EDX, permettono di identificare le particelle depositate sul filtro e calcolarne le distribuzioni, le concentrazioni dimensionali, in superficie e volume insieme ai parametri morfologici. Questa apparecchiatura consente di ottenere immagini digitali con una risoluzione finale anche dell'ordine dei nm.

L'ingrandimento può essere variato in base alle dimensioni delle particelle da identificare. Nel presente studio sono stati eseguiti ingrandimenti 100x, 1000x, 5000x e 10.000x, come riportato nella Figura 5.16.

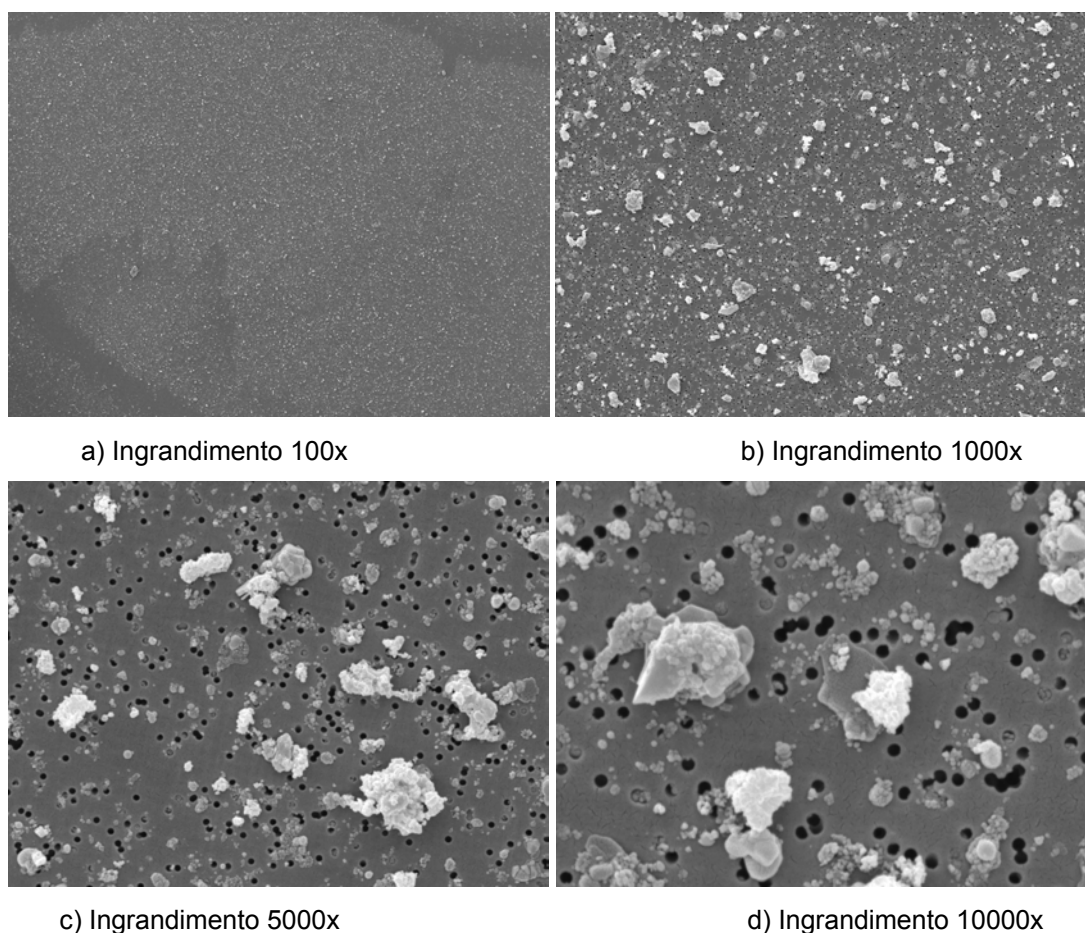


Fig. 5.16 - Rappresentazione al SEM-EDS del PM₁₀ raccolto su un filtro a diversi ingrandimenti

A titolo di esempio in Figura 5.17 sono riportate, per ciascun impianto, le immagini di particelle di PM₁₀ campionate. Si osservi che le particelle di polvere prelevate dalle emissioni dell'impianto AISA risultano distribuite molto densamente rispetto a quelle degli altri due impianti, mentre le particelle dell'impianto CHIMET DC0002 sono quelle che presentano la forma più regolare.

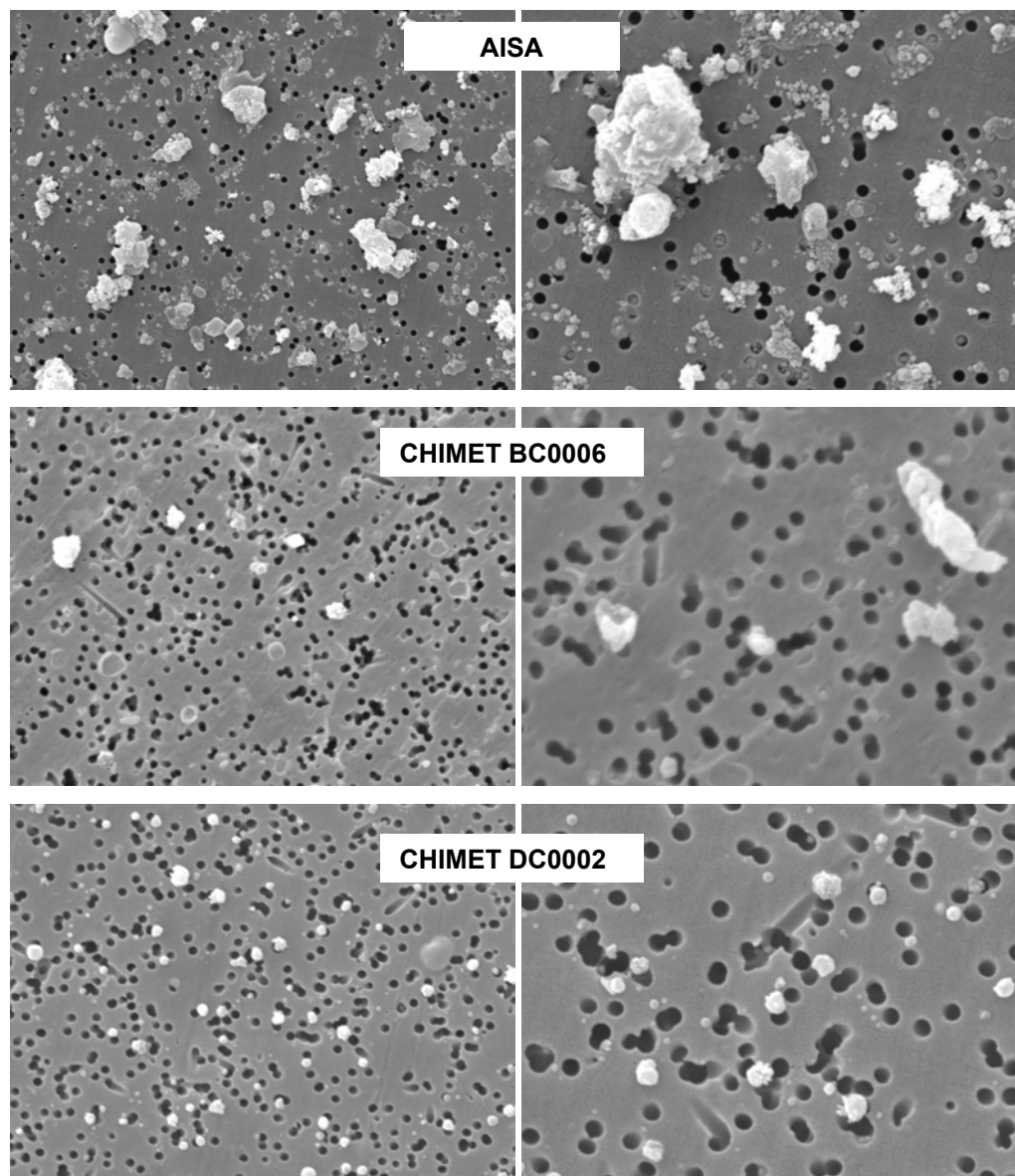


Fig. 5.17 - Rappresentazione al SEM del PM10 campionato in ciascuno dei tre impianti (ingrandimenti 5000x e 10.000x)

5.4.1 Distribuzioni granulometriche

La distribuzione delle particelle rispetto alla dimensione (intesa come diametro equivalente) rappresenta uno dei principali parametri fisici nella determinazione della natura, delle proprietà e degli effetti delle particelle⁸¹.

Dall'effettuazione delle analisi al SEM è possibile trarre alcune osservazioni che sono desumibili anche dalle Tabelle riassuntive e dalle Figure seguenti.

⁸¹ La dimensione rappresenta uno dei principali parametri che governa il comportamento del particolato atmosferico. Infatti i tempi di permanenza nell'atmosfera nonché le modalità di deposizione all'interno dei polmoni sono fortemente influenzate dal diametro delle particelle. Inoltre, a causa della dipendenza della riflessione diffusa della luce (light scattering) dalla dimensione ottica delle particelle, anche la visibilità, il bilancio radiativo e il clima risultano funzioni di tale distribuzione.

Data	15/02/07		27/05/07		31/05/07	
Impianto	AISA		CHIMET BC0006		CHIMET DC0002	
Campionamento	N. 1	N. 2	N. 1	N. 2	N. 1	N. 2
Durata campionamento (min)	30		30		30	
Volume campionamento (l)	269	301	303	305	240	237
Numero (1/cm ³)	591.2	661.5	211.7	420.3	205.1	167.7
Area (μm ² /cm ³)	230.1	257.5	202.9	198.1	122.9	32.3
Volume sfere (μm ³ /cm ³)	76.7	85.9	51.6	45.0	19.6	13.0
Volume (μm ³ /cm ³)	72.6	81.2	73.0	63.8	30.7	12.3
PM10 (μm ³ /cm ³)	69.7	78.0	50.9	63.0	30.7	11.2
PM<1 (%)	12	12	9	21	45	12
1<PM<2,5 (%)	23	23	25	38	42	7
2,5<PM<10 (%)	65	65	66	41	13	81

Tab. 5.9 - Analisi SEM: parametri geometrici e distribuzione granulometrica delle particelle

Dalla Tabella 5.9, si può notare che il numero di particelle per unità di volume d'aria, per i vari campioni analizzati, varia tra 150 e 700 particelle/cm³, con una superficie totale compresa tra 30 e 300 μm²/cm³.

La frazione grossolana del PM10, di dimensioni comprese tra 2,5 e 10 μm, è quella che si presenta con le percentuali in volume più elevate (con valori fino al 66%), mentre le particelle inferiori a 1 μm rappresentano in media solo il 10%. In merito la Figura 5.18 riporta la distribuzione volumetrica del PM10 nell'intervallo complessivo di diametri compresi tra 0,01 e 10 μm.

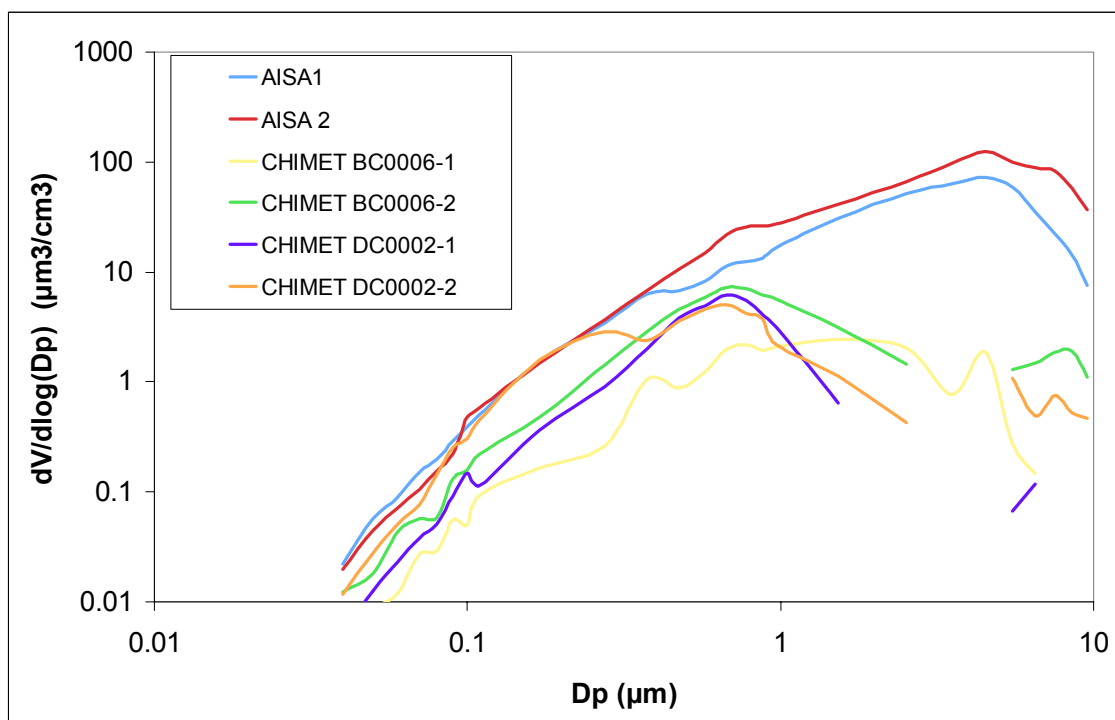


Fig. 5.18 - Distribuzione volumetrica delle particelle in funzione del diametro D_p

La distribuzione in numero delle particelle in funzione del diametro delle stesse è invece rappresentata nella Figura 5.19, che mostra come, pur avendo le particelle grossolane maggior peso nella distribuzione in volume, le particelle di dimensioni comprese tra 0,1 e 1 μm costituiscono la frazione sicuramente più rilevante per quanto riguarda la concentrazione in numero. Le differenze tra le diverse emissioni di polveri PM10 possono essere studiate in funzione di questi parametri che le caratterizzano.

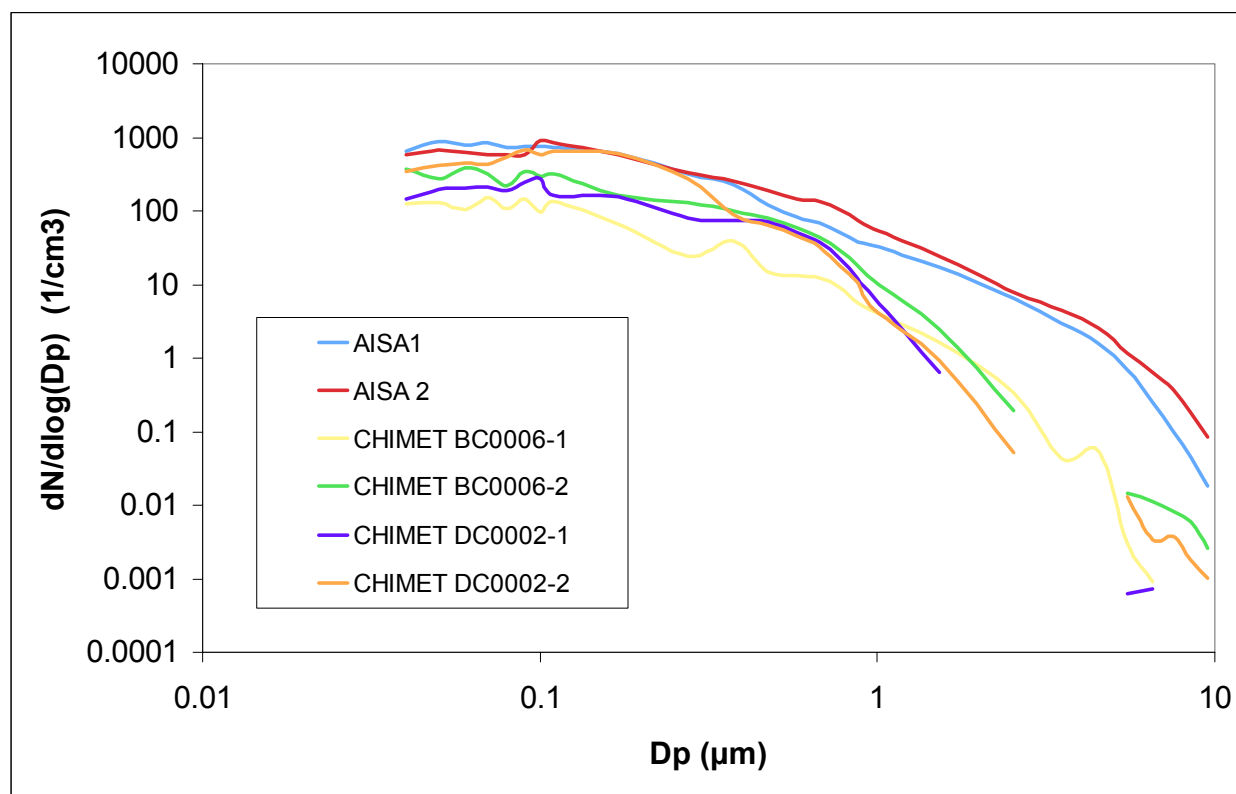


Fig. 5.19 - Distribuzione del numero delle particelle in funzione del diametro D_p

5.4.2 Identificazione di parametri morfologici tipici per emissione

La caratterizzazione dimensionale e morfologica delle particelle campionate alle emissioni rappresenta un risultato rilevante per lo studio dell'inquinamento da PM, per ottenere dati utili per eventuali studi dell'impatto sulla salute e sulla qualità dell'aria e, in particolare, per la rintracciabilità della singola emissione. A questo scopo, per ognuno dei campioni raccolti alle emissioni dei singoli impianti, in Figura 5.20 sono riportati sia i valori dei parametri dimensionali (diametro, superficie e perimetro) che quelli morfologici (aspetto = Asse Maggiore/Asse Minore, rotondità = $\text{Perimetro}^2 / (4\pi \text{Area})$ e dimensione frattale), delle particelle.

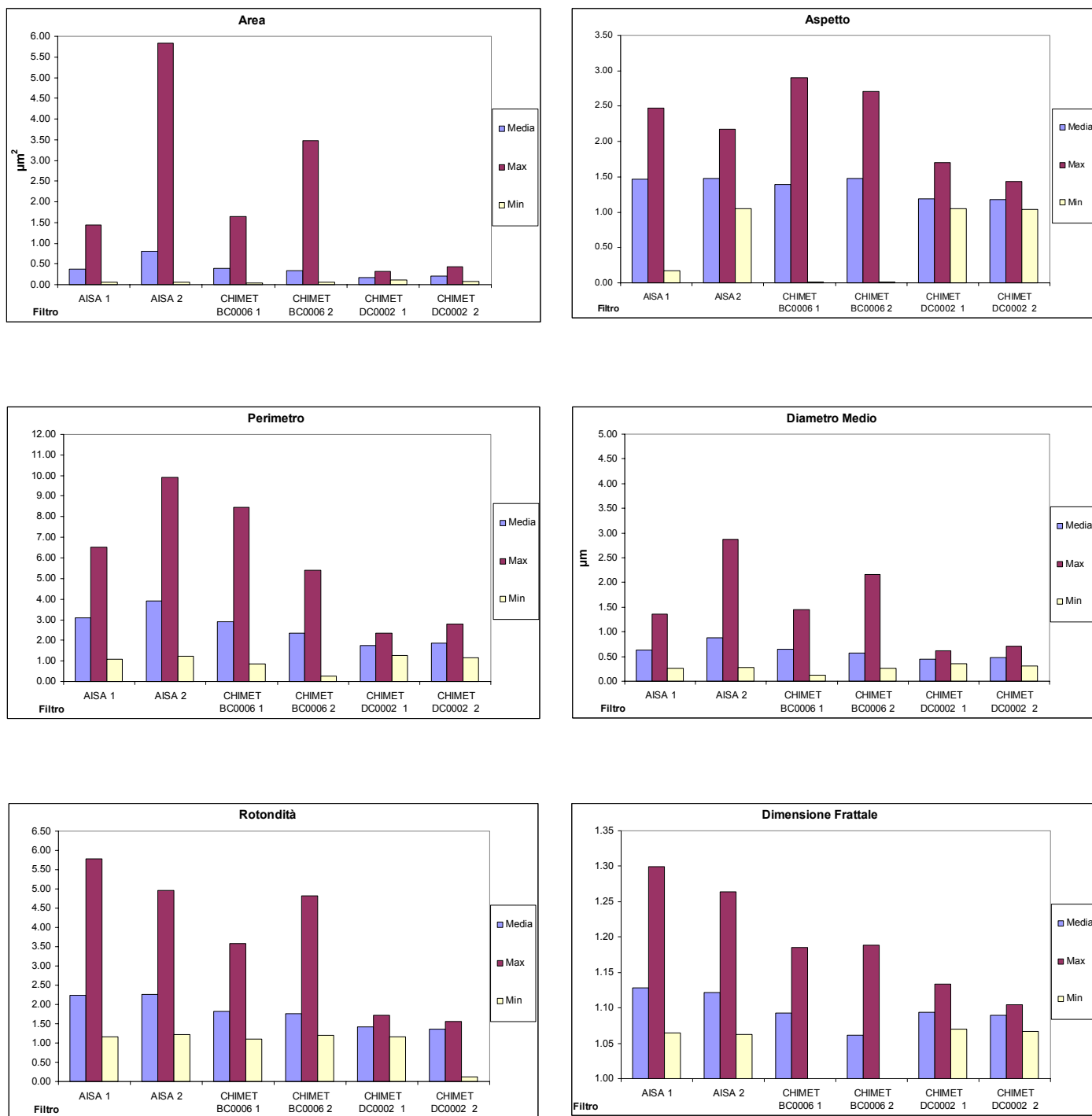
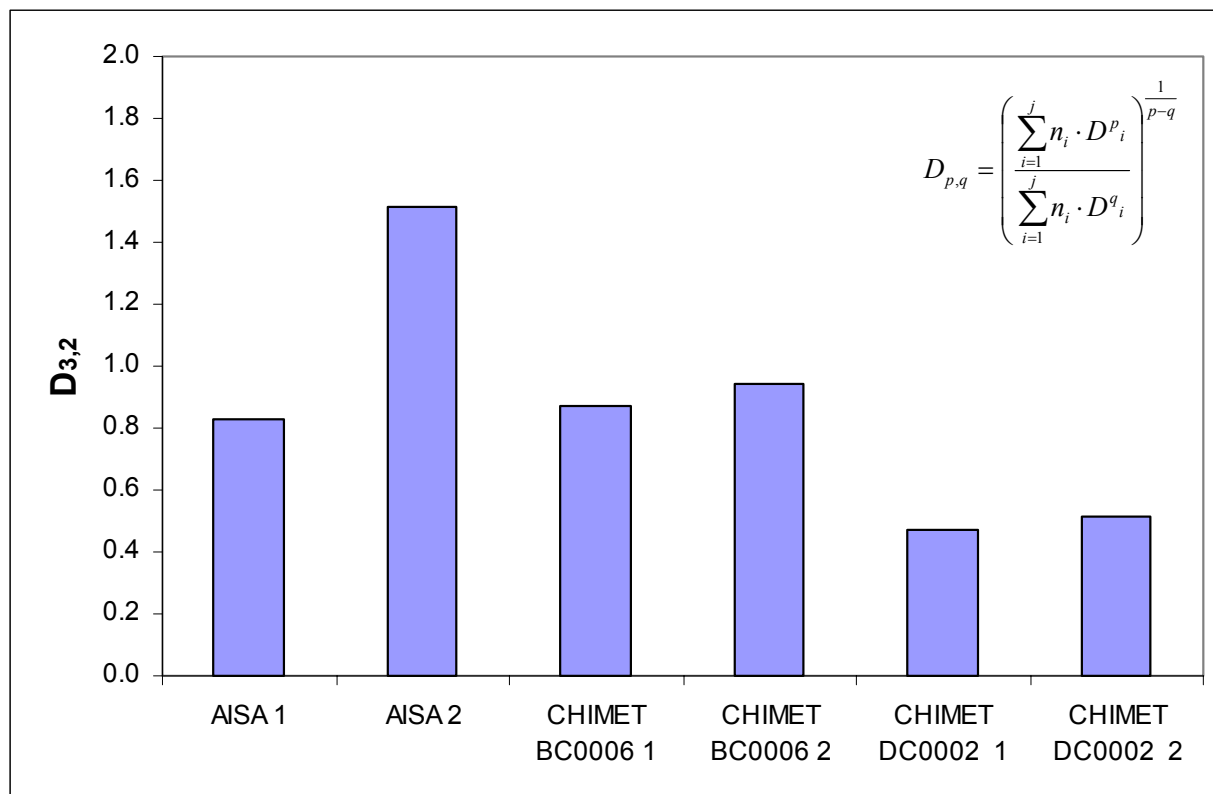
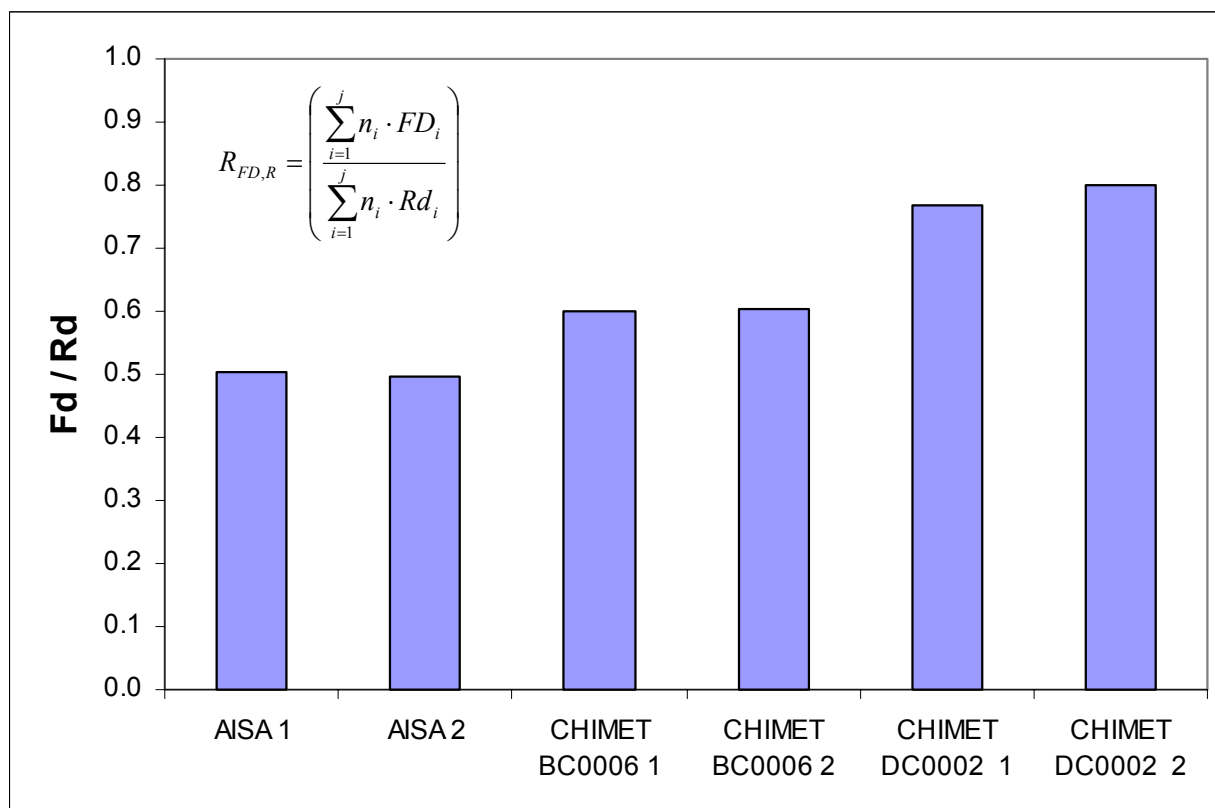


Fig. 5.20 - Parametri dimensionali e morfologici di dettaglio delle PM campionate alle emissioni

In Figura 5.21 sono invece riportati i grafici riassuntivi di due indici, individuati come rappresentativi delle caratteristiche morfologiche delle PM; in particolare il diametro caratteristico $D_{3,2}$ (rapporto tra il diametro elevato al cubo e quello elevato al quadrato) e l'indice morfologico ottenuto dal rapporto tra la dimensione frattale e la rotondità.



a) $D_{3,2}$ (rapporto tra il diametro elevato al cubo e quello elevato al quadrato)



b) F_d/R_d (rapporto tra la dimensione frattale e la rotondità)

Fig. 5.21 - Indici di classificazione dimensionale e morfologica delle PM

5.4.3 Composizione chimica elementare delle PM al camino

Per la caratterizzazione chimica delle particelle, il SEM utilizzato è dotato di un rilevatore Energy Dispersive Microanalysis (EDS), basato su una metodica analitica strumentale che sfrutta l'emissione di raggi X generati da un fascio elettronico accelerato incidente sul campione, per identificare la composizione elementare del campione in esame. Per le analisi EDS è stato utilizzato un ingrandimento 5000x.

Di seguito é riportato un esempio di dettaglio dei risultati ottenuti; lo spettro si riferisce al PM10 raccolto su un filtro durante uno dei campionamenti effettuati presso l'impianto di smaltimento rifiuti, AISA. L'analisi chimica elementare e le caratteristiche geometriche di alcune delle particelle, evidenziate in Figura 5.22, sono rappresentate nella Tabella 5.10. La Figura 5.23 mostra invece, per ciascun impianto, le immagini di campioni di PM10, con l'analisi elementare di alcune particelle.

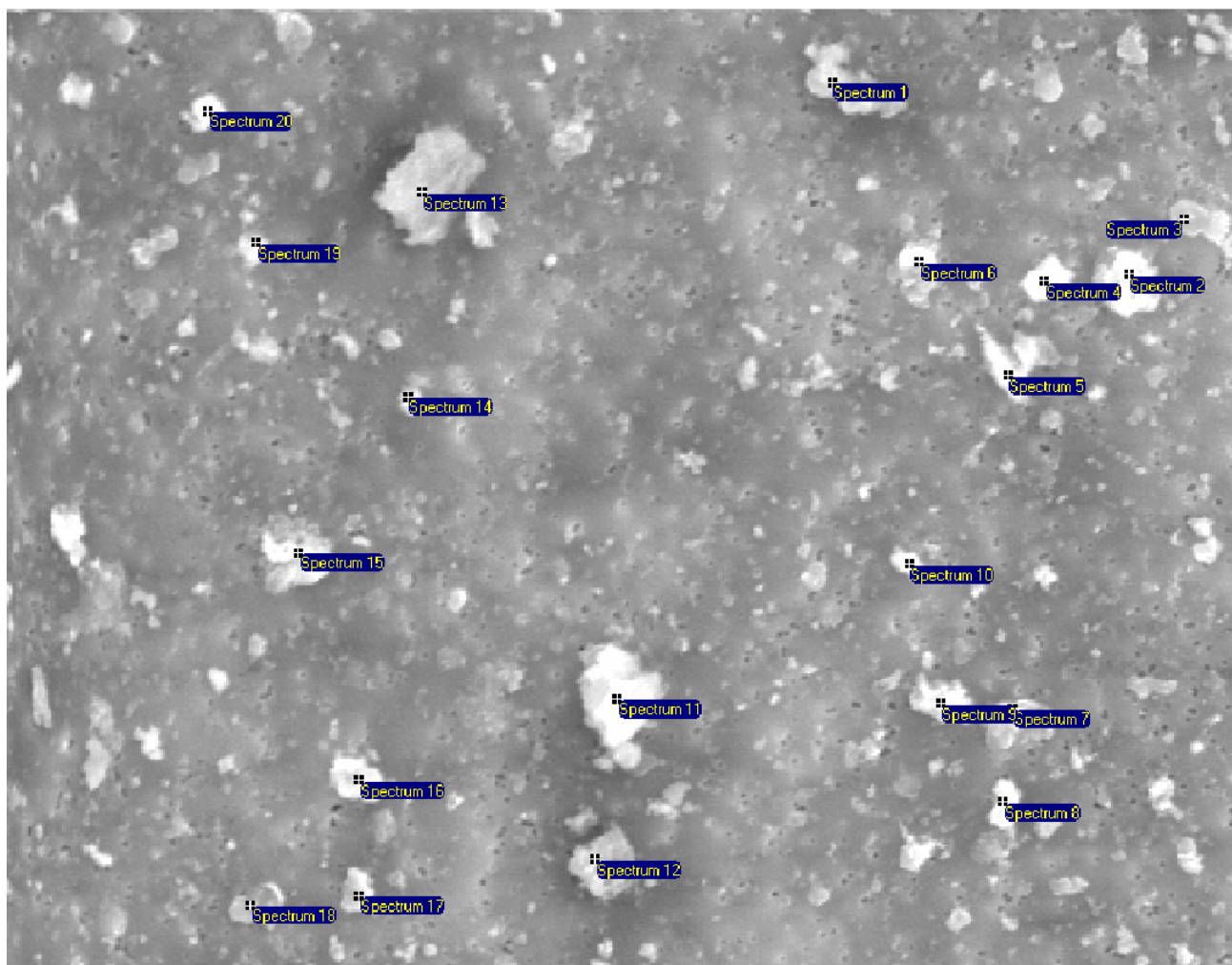


Fig. 5.22 - Esempio di dettaglio dei risultati ottenuti dalle analisi tramite SEM-EDS: rappresentazione delle particelle con ingrandimento di 5000x

Spectrum		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C	(%)	52.51	48.74	77.56	48.72	59.51	57.05	65.25	80.82	41.68	54.50
O	(%)	35.25	33.74	15.90	33.83	27.67	27.65	18.81	16.78	34.22	32.29
Na	(%)	0.30	1.93				1.09	0.90			0.64
Mg	(%)										
Al	(%)	0.50									
Si	(%)	9.30									
S	(%)										
Cl	(%)	0.65	5.29	3.35	0.94	0.95	5.21	7.45	1.09	1.58	1.03
K	(%)	0.57	2.52	3.18	0.35	0.58	2.32	7.58		0.62	0.50
Ca	(%)	0.38	7.20		0.89		4.30		1.31	0.69	0.35
Cr	(%)										
Fe	(%)	0.54	0.59		15.27	11.28				20.67	10.69
Cu	(%)										
Ni	(%)										
Zn	(%)						2.38			0.54	
Area	(μm^2)	0.76	0.61	0.43	0.28	0.36	0.25	0.40	0.19	0.31	0.12
Aspect		2.19	1.20	2.48	1.38	1.18	1.46	1.40	2.01	1.57	1.86
Density-mean		1.68	1.98	2.10	2.12	2.09	1.89	1.41	2.02	2.00	1.70
Diameter-mean	(μm)	1.02	0.86	0.75	0.60	0.61	0.52	0.68	0.48	0.59	0.38
Radius Ratio		7.32	2.25	7.29	1.91	2.77	8.72	5.26	3.84	2.49	2.55
Roundness		4.40	2.28	3.16	1.56	4.19	3.06	5.78	1.84	2.78	1.90
Perimeter ²	(μm)	6.51	4.17	4.11	2.34	4.34	3.08	5.36	2.12	3.27	1.70
Fractal Dimension		1.21	1.15	1.16	1.11	1.16	1.19	1.26	1.09	1.16	1.17

Tab. 5.10 - Estratto dei risultati delle analisi chimiche elementari effettuate sul filtro N. 1 Impianto AISA

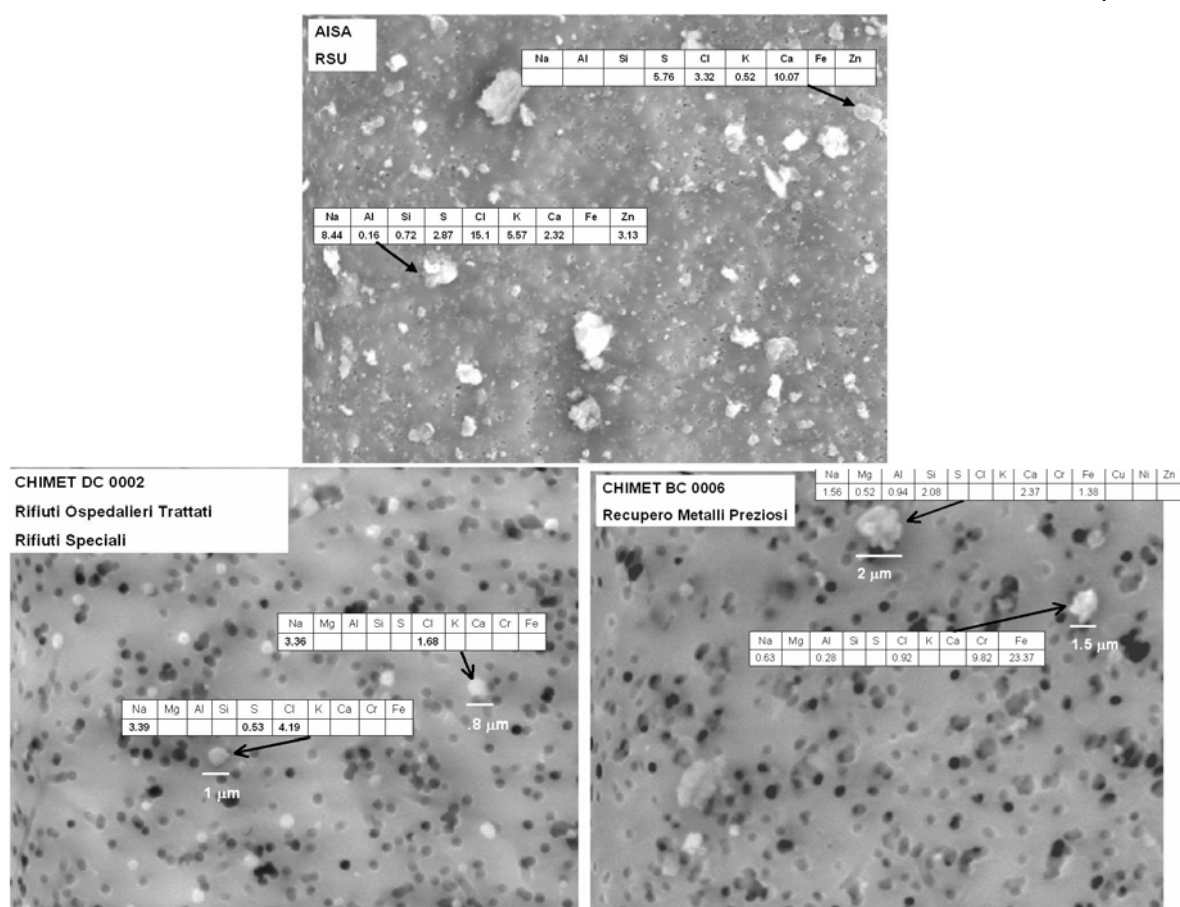


Fig. 5.23 - Immagini di particelle campionate analizzate attraverso il SEM-EDX- rappresentazione con ingrandimento 5000x

Nella Tabella 5.11 sono riportati i valori percentuali “di presenza” dei diversi elementi chimici nelle particelle analizzate al SEM-EDS.

Data		15/02/07		27/05/07		31/05/07	
Impianto		AISA		CHIMET BC0006		CHIMET DC0002	
Campionamento		N. 1	N. 2	N. 1	N. 2	N. 1	N. 2
E L E M E N T O	Na (%)	68	75	36	35	92	69
	Mg (%)	3	0	2	2	0	0
	Al (%)	10	10	11	8	0	8
	Si (%)	13	30	9	3	4	0
	S (%)	8	45	1	8	32	23
	Cl (%)	100	98	10	13	92	58
	K (%)	95	95	2	0	4	8
	Ca (%)	60	60	13	4	0	0
	Cr (%)	0	0	3	8	0	0
	Fe (%)	60	33	39	25	0	0
	Cu (%)	0	0	3	0	0	0
	Ni (%)	0	0	2	3	0	0
	Zn (%)	18	43	1	0	0	0

Tab. 5.11 - Risultati delle analisi chimiche elementari al SEM-EDS: percentuale di particelle contenenti i diversi elementi chimici

Come si può osservare il cloro e il sodio sono gli elementi maggiormente presenti nel particolato campionato alle emissioni dell'impianto AISA (di incenerimento di Rifiuti Solidi Urbani) con percentuali che arrivano fino al 100 % per il cloro; il sodio raggiunge percentuali considerevoli (intorno al 35%) anche nel PM10 campionato all'impianto CHIMET BC0006. Altri elementi significativamente presenti nelle particelle campionate nell'impianto di incenerimento AISA sono il potassio (95%), il calcio (60%) e, peraltro con percentuali minori, il ferro e lo zinco. Nel PM10 emesso dall'impianto CHIMET DC0002 (d'incenerimento dei rifiuti ospedalieri trattati) si ritrovano particelle contenenti zolfo (con percentuali di circa il 20-30%), e, più raramente potassio (4-8%).

L'impianto CHIMET BC0006 (di incenerimento di Rifiuti Speciali pericolosi e non per recupero metalli preziosi) è quello che presenta la composizione più eterogenea delle particelle. Gli elementi più comuni sono, oltre al sodio, il ferro (in media circa il 30%), il cloro e l'alluminio (circa il 10%); gli altri elementi si ritrovano con valori medi percentuali inferiori al 10%.

La Figura 5.24 seguente rappresenta in forma di istogramma i dati riportati nella Tabella 5.11.

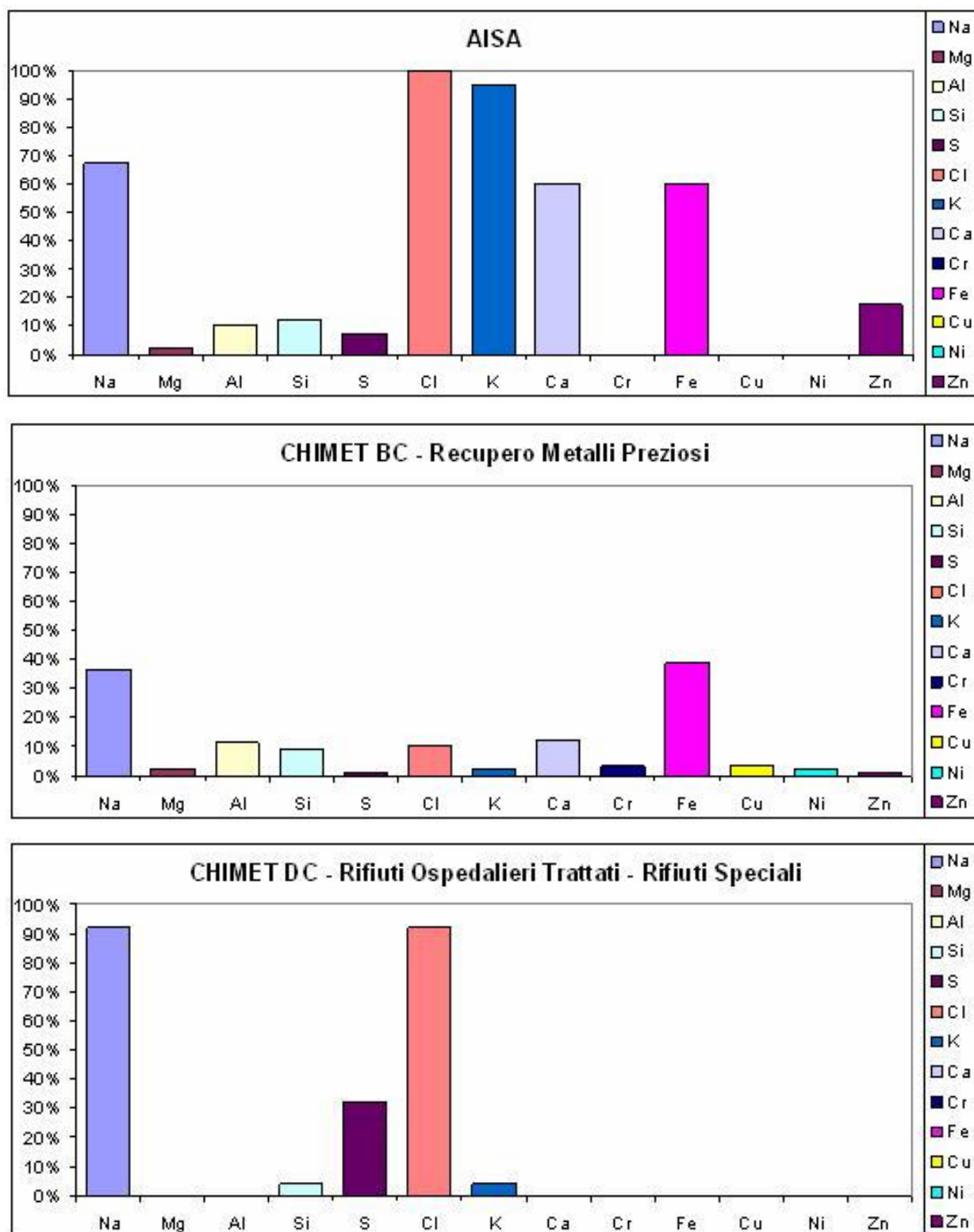


Fig. 5.24 - Composizione elementare delle particelle analizzate al SEM-EDS

I grafici della Figura 5.25 mettono, infine, in relazione la composizione chimica delle particelle con alcuni parametri morfologici che le caratterizzano⁸². I valori si riferiscono a tutte le particelle analizzate, senza distinzione tra i tre impianti.

⁸² Per la definizione dei parametri morfologici si rimanda al paragrafo 2.3

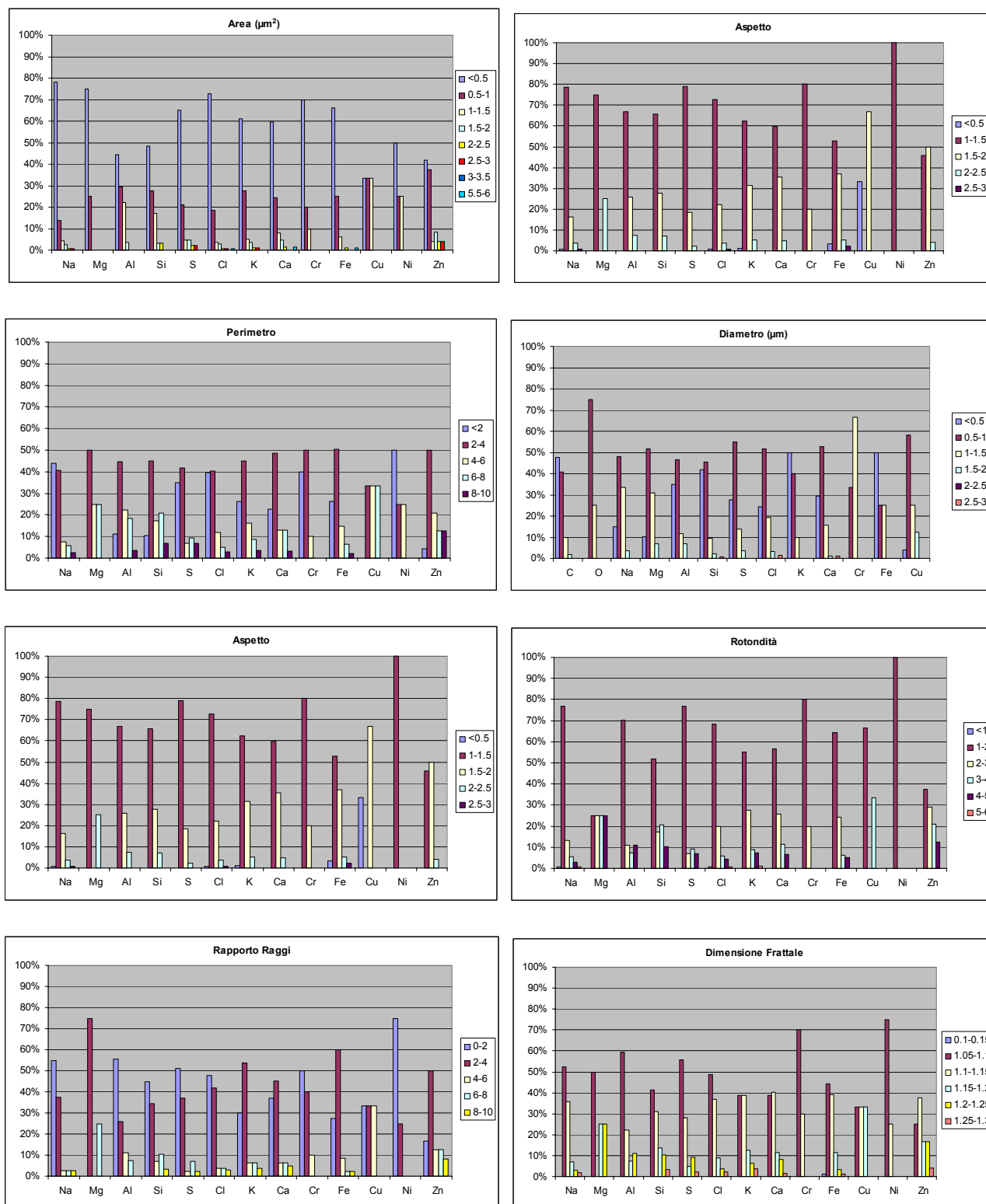


Fig. 5.25 - Rappresentazione di alcuni parametri morfologici in funzione della composizione chimica delle particelle

6. CONSIDERAZIONI FINALI

I risultati del presente progetto mostrano come la caratterizzazione dimensionale, morfologica e chimica delle particelle di polvere campionate alle emissioni, eseguita attraverso l'utilizzo di tecniche avanzate di indagine (analisi SEM-EDS e ICP-MS), in aggiunta alle informazioni derivanti dalle determinazioni gravimetriche, costituisca un presupposto indispensabile, sia per ottenere informazioni utili per eventuali studi dell'impatto sulla salute e sulla qualità dell'aria, che per la rintracciabilità della singola emissione.

L'analisi gravimetrica delle PTS campionate ha permesso di verificare il rispetto dei limiti di legge per tutti gli impianti⁸³; la determinazione della concentrazione di PM10 ha inoltre reso possibile una prima stima della distribuzione dimensionale delle particelle, suddividendo le stesse in due classi dimensionali (in base al diametro aerodinamico maggiore o minore di 10 μm) e mostrando come le dimensioni delle polveri emesse in atmosfera siano influenzate principalmente dalla tipologia di materiale da incenerire e dai sistemi di abbattimento delle emissioni⁸⁴. Le analisi al SEM del PM10 campionato, effettuate su oltre 300 particelle di polvere, hanno fornito informazioni più dettagliate, permettendo di valutare, oltre alle loro dimensioni (con una risoluzione finale di dimensioni dell'ordine dei nanometri), anche la loro forma, distribuzione in numero, in superficie ed in volume, come mostrato nella Tabella 6.1 e nella Figura 6.1 seguenti).

ANALISI SEM	AISA	CHIMET DC0002	CHIMET BC0006
Numero ($1/\text{cm}^3$)	626.35	186.4	316
Area ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$)	243.8	77.6	200.5
Volume sfere ($\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$)	81.3	16.3	48.3
Volume ($\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$)	76.9	21.5	68.4
PM10 ($\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$)	73.85	20.95	56.95
PM<1 μm (%)	12	28.5	15
1 μm <PM<2,5 μm (%)	23	24.5	31.5
2,5 μm <PM<10 μm (%)	65	47	53.5

Tab. 6.1 - Estratto dei risultati delle analisi al SEM per il PM10 campionato nei tre impianti di incenerimento di rifiuti (i dati riportati sono valori medi)

⁸³ La quantità di PTS espressa come concentrazione risulta essere mediamente inferiore a $1 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ per le emissioni prodotte dall'incenerimento dei rifiuti e di circa $10 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ per l'impianto di coincenerimento di COLACEM.

⁸⁴ Le analisi hanno evidenziato che la percentuale di PM10 rispetto al particolato totale è dell'ordine del 40% per l'impianto AISA, linea di incenerimento RSU, del 50% per l'impianto CHIMET relativamente alla linea Rifiuti Ospedalieri Trattati, del 60% per l'impianto CHIMET relativamente alla linea di trattamento di Rifiuti Speciali Pericolosi e Non Pericolosi per recupero metalli preziosi e del 70% per il cementificio COLACEM.

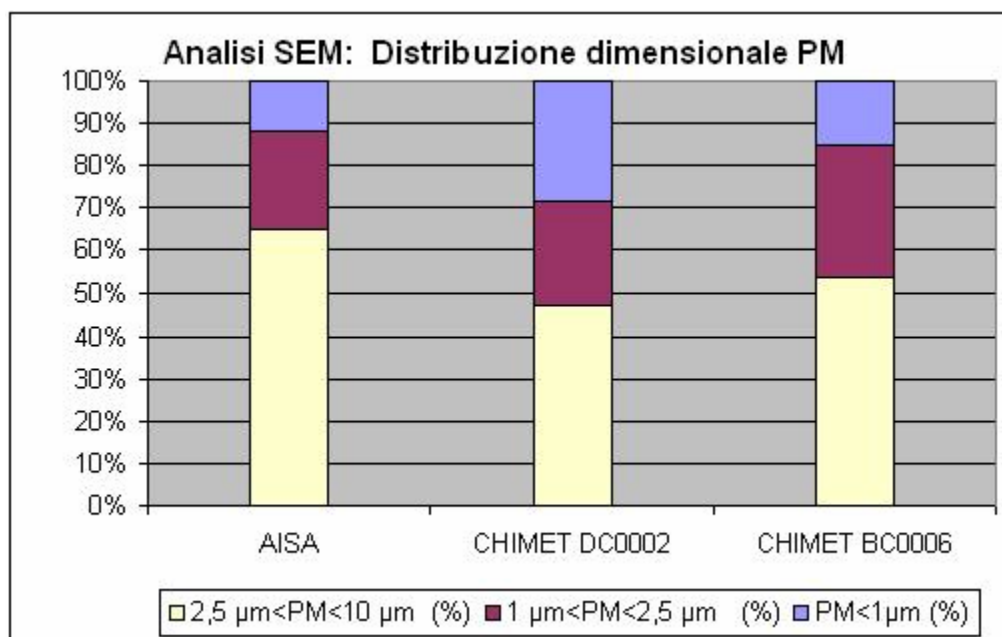


Fig. 6.1 - Distribuzione percentuale delle particelle di particolato suddivise in tre fasce dimensionali (dimensioni $x \leq 1 \mu\text{m}$, $1 < x \leq 2,5 \mu\text{m}$, $2,5 < x \leq 10 \mu\text{m}$)

In accordo con i valori riportati nella guida US-EPA, AP 42 /1/ (Vedi paragrafo 2.2), è risultato che l'incenerimento di rifiuti ospedalieri, pur presentando emissioni di particolato generalmente minori rispetto a quelle degli inceneritori di RSU, è invece caratterizzato da particelle di polvere di dimensioni inferiori. L'osservazione dei campioni di PM10 al SEM fornisce una distribuzione dimensionale concorde a quella ricavata con l'analisi gravimetrica dei campioni di PM2.5 e di PM10 per le polveri prelevate dal camino dell'impianto AISA; al contrario, per l'impianto CHIMET DC0002 il metodo gravimetrico sembra sovrastimare la percentuale di particelle fini. Ciò può essere dovuto all'incertezza associata al campionamento oltre che alle diverse condizioni fluidodinamiche del gas campionato e alla diversa composizione merceologica del rifiuto incenerito, essendo, i campioni di polvere di PM10 e di PM2.5, prelevati in periodi diversi.

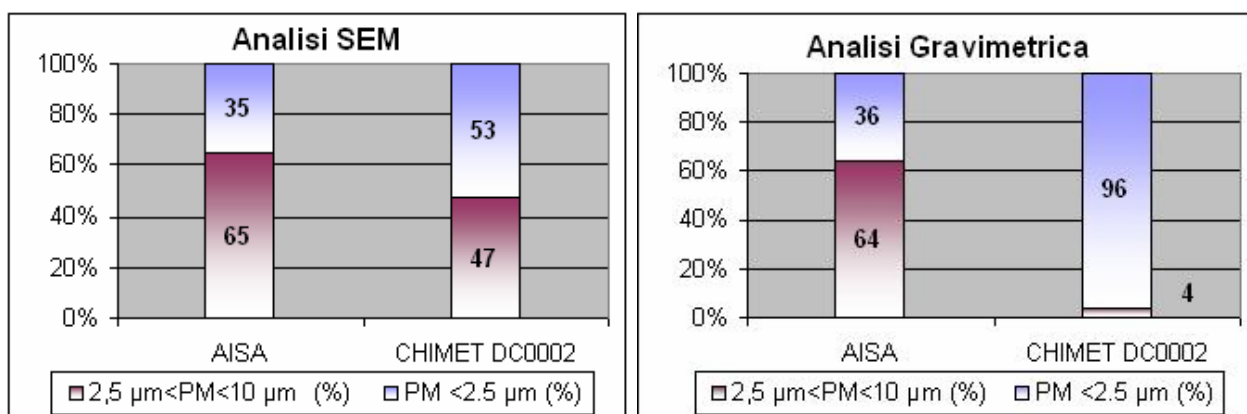


Fig. 6.2 - Distribuzione percentuale delle particelle di PM10 suddivise in due fasce dimensionali ($2,5 < x \leq 10 \mu\text{m}$ e $x \leq 2,5 \mu\text{m}$)

I risultati delle analisi ICP-MS svolte sui campioni, per la determinazione delle concentrazioni di metalli pesanti, hanno confermato il sistematico rispetto dei limiti di legge, assestandosi su valori che rappresentano al massimo il 15% dei limiti.

Dipendendo, la quantità e la natura metalli pesanti presenti nel flusso gassoso, dalla composizione dei rifiuti in ingresso all'inceneritore, oltre che da parametri legati alla tipologia dell'impianto, dai parametri operativi, dal tipo di combustibile e dal sistema di depurazione dell'effluente aeriforme installato, era lecito attendersi risultati diversi per i tre impianti allo studio.

In accordo ai risultati dello studio condotto da Kinston su un impianto di incenerimento di RSU (*Medical Waste Incineration Emission Test Report, Lenoir Memorial Hospital, Kinston, North Carolina*, U. S. Environmental Protection Agency, August 12, 1991), le analisi svolte sulle polveri campionate dall'emissioni dell'impianto AISA, mostrano che le tracce di metalli sono predominanti nella frazione respirabile del particolato, pur essendo le emissioni costituite principalmente da particolato grossolano⁸⁵. Per questo impianto la quantità di metalli pesanti rappresenta una percentuale importante, costituendo circa il 20% delle polveri depositate sui filtri, con una netta prevalenza di piombo e soprattutto di zinco⁸⁶. Significativa è anche la percentuale di rame e, come trovato nello studio effettuato in Twain /2/, si conferma che la concentrazione di Zn è maggiore di quella del Pb, mentre questa a sua volta è maggiore di quella del Cu.

Negli impianti CHIMET i metalli pesanti presenti nel materiale particolato rappresentano percentuali inferiori, con valori compresi tra 1% e il 3%; i metalli predominanti sono lo zinco, il cromo, il manganese ed il nichel. Analogamente all'impianto AISA, la composizione chimica delle polveri campionate dalle emissioni della linea CHIMET BC0006, mostra la presenza di una gran varietà di metalli, con una considerevole concentrazione degli stessi nelle particelle di PM10. Al contrario l'impianto CHIMET DC0002, si distingue dalla presenza di un minor numero di specie metalliche e da una frazione fine del particolato meno ricca di metalli pesanti, che si concentrano invece nelle frazione più grossolana.

Ulteriori indagini sulla composizione chimica delle particelle di polvere campionate sono state effettuate attraverso il sistema di analisi EDS, di cui il SEM è corredato. Questo

⁸⁵ Mediamente il 60 % delle polveri campionate alle emissioni dell'impianto AISA sono costituite da particelle di dimensioni superiori a 10 µm.

⁸⁶ Lo zinco, il piombo costituiscono oltre il 90% dei metalli pesanti presenti nelle polveri, ed il 15% e il 17% rispettivamente del PM10 e delle PTS. Lo zinco rappresenta rispettivamente il 13% e il 12% delle PTS e del PM10, mentre il piombo rispettivamente il 4% e il 3%. La concentrazione di piombo è dell'ordine di 10⁻² mg/Nm³ mentre quello dello Zn di circa 10⁻¹ mg/Nm³.

strumento di indagine ha consentito la caratterizzazione chimica elementare delle singole particelle, mostrando la presenza di ulteriori elementi chimici (metalli e non) rispetto a quelli richiesti per le analisi ICP-MS. Le analisi svolte sui campioni di PM₁₀ prelevati dalle emissioni dell'impianto AISA, individuano il cloro e il sodio quali elementi maggiormente presenti nelle particelle esaminate, mentre, mediamente, le concentrazioni maggiori sono quelle corrispondenti, oltre allo zinco, al ferro, al cloro, al calcio ed al potassio. Le emissioni dell'impianto CHIMET BC0006 presentano una composizione molto eterogenea, con il sodio, il ferro, il cloro e l'alluminio, tra elementi che si ritrovano più frequentemente, mentre il ferro è quello che è presente nelle maggiori quantità. In accordo ai risultati delle analisi ICP-MS, risultano importanti anche le concentrazioni di nichel e di cromo. Il PM₁₀ emesso dall'impianto CHIMET DC0002 presenta, come risultato anche dalle analisi ICP-MS, un numero limitato di specie chimiche; il cloro ed il sodio sono gli elementi più comuni tra le particelle; a questi sono anche associate le concentrazioni più significative. Un confronto qualitativo della concentrazione relativa media⁸⁷ dei diversi elementi chimici presenti nei campioni di PM₁₀ analizzati è riprodotto nella Figura seguente; i grafici, rappresentati con una scala delle ordinate adimensionale, fanno riferimento ai risultati delle analisi ICP-MS e SEM-EDS.

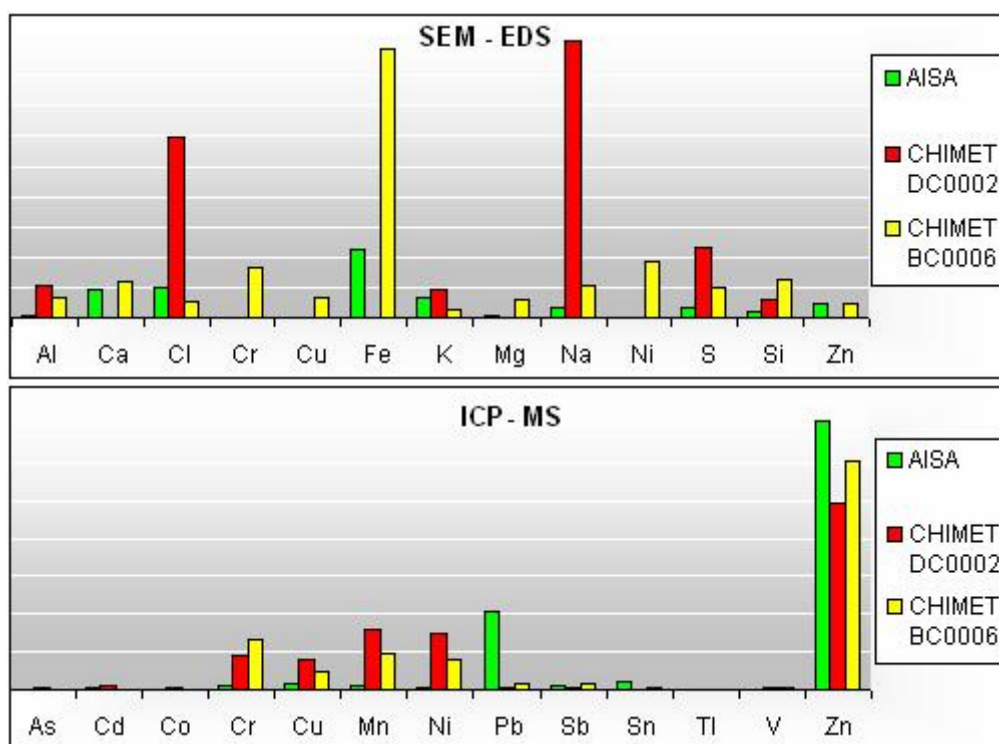


Fig. 6.3 - Rappresentazione qualitativa, su scala adimensionale delle ordinate, della quantità media relativa di ciascun elemento, sulla base dei risultati delle analisi ICP-MS e SEM-EDS

⁸⁷ I grafici si riferiscono alla percentuale media relativa di ciascun elemento rispetto al totale risultante rispettivamente dalle analisi ICP-MS e SEM-EDS.

L'acquisizione di informazioni sulla concentrazione e la distribuzione dimensionale del flusso uscente dai sistemi di abbattimento di particolato, è fondamentale sia per la progettazione dei sistemi di abbattimento delle emissioni per i nuovi impianti che per valutare l'efficienza di rimozione di tali sistemi negli impianti esistenti.

Questo progetto di indagine rappresenta un primo passo per una maggiore comprensione della natura delle polveri fini e quindi per la realizzazione di un inventario delle emissioni più consistente con la realtà, finalizzato alla salvaguardia della salute umana e al miglioramento della qualità della vita. Si ricordi, infatti, che, per la tutela sanitaria delle persone, più che la determinazione della concentrazione delle polveri totali (l'unico parametro a cui si riferiscono i limiti della normativa vigente), è necessaria la valutazione dell'incidenza del particolato fine, nonché la sinergia delle particelle e dei metalli pesanti associati con esse. La maggior parte dei composti metallici formati nel processo di incenerimento, infatti, risulta essere tossica, pertanto le emissioni devono essere controllate rigorosamente. Di conseguenza sono necessarie ricerche e lo sviluppo di tecnologie avanzate per l'effettiva rimozione della frazione fine del particolato.

Valutato il carico emissivo, la questione più critica e più difficile per la valutazione degli effetti sanitari alle persone esposte alle emissioni inquinanti, consiste nella determinazione della dispersione e delle trasformazioni subite dagli inquinanti durante il loro percorso in atmosfera, nonché delle vie di trasmissione degli stessi all'uomo.

In questo senso, lo studio effettuato costituisce la fase preliminare per la predisposizione di una base conoscitiva fondamentale per l'utilizzo di modelli e codici di calcolo e per indirizzare eventuali campagne di misura, al fine di valutare il reale contributo delle emissioni industriali alle concentrazioni misurate dalle reti di monitoraggio per la qualità dell'aria dislocate sul territorio.

BIBLIOGRAFIA

CAPITOLO 2

- /1/ Regione Toscana, Inventario Regionale delle Sorgenti di Emissione in aria ambiente, 1995, 2000, 2003
- /2/ US-EPA, "Emission Factor Documentation for AP-42 Section 2.1, Refuse Combustion", May 1993
- /3/ US-EPA, Emission Factor Documentation For Ap-42 Section 2.6 Medical Waste Incineration, July 1993
- /4/ M.B. Chang, C.K. Huang, H.T. Wu, J.J. Lin, S.H. Chang - *Graduate Institute of Environmental Engineering- Taiwan, National Central University*, Characteristics of heavy metals on particles with different sizes from municipal solid waste incineration, 5 August 1999
- /5/ http://www.minambiente.it/sito/settori_azione/iar/iam/qualita_aria/inquinanti.asp
- /6/ US-EPA, AP42, *Fifth Edition Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume 1: Stationary Point and Area Sources* - APPENDIX B.2 GENERALIZED PARTICLE SIZE DISTRIBUTIONS, September 1996
- /7/ US-EPA, AP42, *Fifth Edition Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume 1: Stationary Point and Area Sources* - APPENDIX B.1 PARTICLE SIZE DISTRIBUTION DATA AND SIZED EMISSION FACTORS FOR SELECTED SOURCES, September 1996
- /8/ Di Menno, Convegno "La Valutazione del materiale particellare alla luce del DM 2/4/2002" nell'ambito della manifestazione ARIAMBIENTE, Marina di Carrara, 11 Ottobre 2002.
- /9/ Cirillo, Convegno "La Valutazione del materiale particellare alla luce del DM 2/4/2002" nell'ambito della manifestazione ARIAMBIENTE, Marina di Carrara, 11 Ottobre 2002.
- /10/ Chini-Senatori, Seminario "Polveri fini PM₁₀ " Regione Toscana – Area qualità dell'aria e rischi industriali, Giugno 2002

- /11/ Sukrut S. Thipse, Edward L. Dreizin -Department of Mechanical Engineering, New Jersey Institute of Technology, University Heights, Newark, NJ 07102-1982, USA, Metal partitioning in products of incineration of municipal solid waste, 2001
- /12/ Kauppinen (E.I. Kauippinen, Mass and trace element size distribution of aerosols emitted by a hospital refuse incinerator, Atmos. Environ. 24A (2) (1990) 423–429)
- /13/ C. Grassi, P. Narducci, L. Tognotti, Department of Chemical Engineering, University of Pisa, Pisa (Italy), Atmospheric Particulate Matter By Sem-Edx
- /14/ Esbert R.M., Diaz-Pache F., Grossi C.M., Alonso F.J., Ordaz J. “Airborne particulate matter around the Cathedral of Burgos”, Atmospheric Environment 35 (2001)
- /15/ Sukrut S. Thipse, Mirko Schoenitz, Edward L.Dreizin, Fuel Processing Technology 75 (2002), “Morfology and composition of the fly ash particles produced in incineration of municipal solid waste” 441 –452
- /16/ S. Gilardoni, P. Femo, F. Cariatì, V. Giannelle, D. Pitea, E. Collina, M. Lasagni, MSWI Fly Ash Particle Analysis by Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, 2004

CAPITOLO 3

- /1/ AISA/ Domanda di Autorizzazione Integrata Ambientale, Elaborati Tecnici, 2007
- /2/ CHIMET/ Domanda di Autorizzazione Integrata Ambientale, Elaborati Tecnici, 2007
- /3/ COLACEM/ Domanda di Autorizzazione Integrata Ambientale, Elaborati Tecnici, 2007

CAPITOLO 4

- /1/ TCR TECORA, Manuale d'istruzioni cicloni PM10 e PM2,5
- /2/ C. Grassi, E. Ciulli, D. Faleri, P. Narducci, L. Tognotti, “Particulate matter 3D dimensional and morphological characterization”
- /3/ <http://it.wikipedia.org>
- /4/ <http://www.pa.ingv.it/laboratori/tracce/elementi.html>

CAPITOLO 5

- /1/ S. SESTINI - “Analisi dell'inquinamento da PM10 nella Provincia di Arezzo” - Tesi di Laurea in Ingegneria Nucleare – Pisa, 2006 -
<http://etd.adm.unipi.it/theses/available/etd-10112006-164941/>

CAPITOLO 6

- /1/ US-EPA, AP42, *Fifth Edition Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume 1: Stationary Point and Area Sources* APPENDIX B.1 PARTICLE SIZE DISTRIBUTION DATA AND SIZED EMISSION FACTORS FOR SELECTED SOURCES, September 1996
- /2/ M.B. Chang, C.K. Huang, H.T. Wu, J.J. Lin, S.H. Chang - *Graduate Institute of Environmental Engineering- Taiwan, National Central University*, Characteristics of heavy metals on particles with different sizes from municipal solid waste incineration, 5 August 1999