



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione di supporti ceramici ed analisi IPA derivanti da prove sperimentali con caldaia a biomasse

Enrica Ghisolfi



RAPPORTO TECNICO RELATIVO ALLA CARATTERIZZAZIONE DI SUPPORTI CERAMICI ED ANALISI IPA DERIVANTI
DA PROVE SPERIMENTALI CON CALDAIA A BIOMASSE

Enrica Ghisolfi (FN SpA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo C: Sviluppo di sistemi di produzione dell'energia elettrica e riduzione dell'impatto ambientale

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *“Caratterizzazione di supporti ceramici e di filtri catalitici per l'upgrading del syngas e l'abbattimento del particolato fine e del CO prodotti dalla combustione di biomassa lignocellulosica”*

Responsabile scientifico ENEA: Vincenzo Gerardi

Responsabile scientifico FN: Enrica Ghisolfi

Si ringraziano Emanuele Costa per la preziosa collaborazione, Vincenzo Gerardi e Giovanni Stoppiello per il supporto fornito.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 CARATTERIZZAZIONE DI CAMPIONI DI FILTRI CERAMICI PRE-TEST FORNITI DA UNISA.....	6
2.2 CARATTERIZZAZIONE DI FILTRI CERAMICI ATTIVATI E NON ATTIVATI CON CATALIZZATORI, UTILIZZATI DA ENEA.....	10
2.3 SELEZIONE IMMAGINI RELATIVE ALLA PRIMA CAMPAGNA DI PROVE.....	13
2.4 SELEZIONE IMMAGINI RELATIVE ALLA SECONDA CAMPAGNA DI PROVE.....	20
2.5 ANALISI DEGLI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI DERIVANTI DALLE PROVE SPERIMENTALI CON CALDAIA A BIOMASSA.....	29
3 CONCLUSIONI.....	32
4 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	33
APPENDICE: CURRICULUM GRUPPO DI LAVORO.....	34
ALLEGATO 1. SELEZIONE DI SPETTRI ANALISI EDS SU CAMPIONI DI FILTRO DERIVANTI DALLA PRIMA CAMPAGNA DI PROVA IN CALDAIA A BIOMASSE.....	35
ALLEGATO 2. SELEZIONE DI SPETTRI ANALISI EDS SU CAMPIONI DI FILTRO DERIVANTI DALLA SECONDA CAMPAGNA DI PROVA IN CALDAIA A BIOMASSE.....	44

Sommario

Nel presente rapporto, redatto nell'ambito del subobiettivo c3 ("Prototipi da laboratorio di sistemi di filtrazione ceramici per la rimozione del particolato fine (<10 micron) e di composti organici presenti nelle emissioni gassose"), sono descritti i risultati delle attività sperimentali svolte da FN per la caratterizzazione fisico-strutturale di materiali, supporti e filtri ceramici caricati con diverse percentuali di sostanze ad azione catalitica prima e dopo la loro verifica sperimentale in prove di combustione in caldaia a biomasse presso il Centro ENEA di Saluggia. I materiali in oggetto sono a base di Carburo di Silicio additivato e non con percentuali diverse di catalizzatore del tipo FeCu_2O_4 e a porosità differente.

La caratterizzazione effettuata si è incentrata soprattutto sugli aspetti microstrutturali e morfologici dei campioni in esame attraverso la microscopia elettronica a scansione, valutando mediante EDS anche la variazione di concentrazione degli elementi costitutivi il catalizzatore e la presenza di eventuali sostanze estranee derivanti dalle prove in caldaia anche in funzione della posizione lungo l'asse del filtro ceramico.

In parallelo sono state anche condotte analisi di Idrocarburi Policiclici Aromatici su campioni di condensato e particolato derivanti da prove sperimentali svolta da ENEA con caldaia a biomasse, riscontrando un andamento ciclico in funzione delle temperature di filtro e dei parametri di prova. I risultati delle analisi IPA sono oggetto di discussione con ENEA che ha effettuato le prove in caldaia.

1 Introduzione

Il presente report costituisce il rapporto tecnico conclusivo relativo all'attività svolta da FN nell'ambito dell'accordo di collaborazione con ENEA nell'ambito del Progetto B1.1 – “Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili” dell'Accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico (PAR 2013) per un'attività di ricerca dal titolo *“Caratterizzazione di supporti ceramici e di filtri catalitici per l'upgrading del syngas e l'abbattimento del particolato fine e del CO prodotti dalla combustione di biomassa lignocellulosica”*, con particolare riferimento all'obiettivo c: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica e cogenerativi e la riduzione dell'impatto ambientale, sub-obiettivo c3 *“Prototipi da laboratorio di sistemi di filtrazione ceramici per la rimozione del particolato fine (< 10 micron) e di composti organici presenti nelle emissioni gassose”*

L'Accordo di Collaborazione ENEA – FN prevedeva, tra l'altro, lo svolgimento di attività di caratterizzazione di materiali, supporti e filtri ceramici, eventualmente caricati con diverse percentuali di sostanze ad azione catalitica, prima (campioni forniti dal Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Salerno (di seguito UniSA)) e/o dopo la verifica sperimentale del loro funzionamento in prove di combustione in caldaia a biomasse presso il centro ENEA di Saluggia. Inoltre, erano previste anche analisi di laboratorio per la determinazione di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) eventualmente presenti in campioni di condensato derivanti dalle stesse prove sperimentali in caldaia.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Caratterizzazione di campioni di filtri ceramici pre-test forniti da UniSA

UniSA ha fornito ad FN quattro campioni in SiC non catalitico (Fig. 1), trattati dalla stessa UniSA immergendoli in una soluzione acida per tempi diversi (2-4-6-8 min.) al fine di aumentarne il diametro medio dei pori.

I campioni sono stati così identificati per le analisi:

- A – campione di SiC in bagno acido per 2 min.
- B – campione di SiC in bagno acido per 4 min.
- C – campione di SiC in bagno acido per 6 min.
- D – campione di SiC in bagno acido per 8 min..



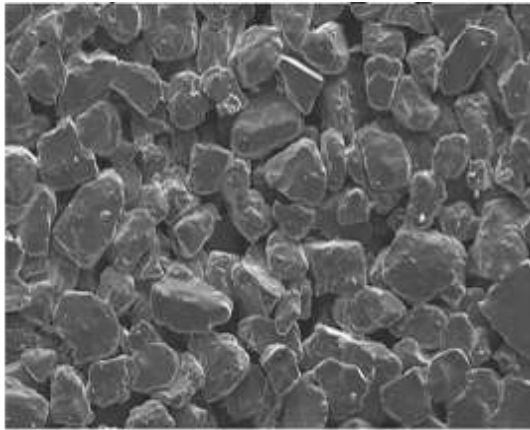
Figura 1. Campioni di SiC non catalitico inviati da UniSA

Sui campioni sono state effettuate l'analisi morfologica al microscopio elettronico a scansione (Cambridge Stereoscan 360) e la microanalisi con lo strumento Oxford INCA Energy 200 dotato di detector SATW Pentafet. Per ciascun campione sono state analizzate tre zone differenti a quattro ingrandimenti ciascuna (35x, 250x, 500x e 2500x), prevalentemente con elettroni secondari e sono state effettuate le relative analisi EDS, considerando come campo esteso le immagini a 250x (tempi compresi fra 30 e 50 secondi, con buon numero di conteggi). Nella tabella seguente sono riportati i valori ottenuti circa gli elementi individuati al netto del C, nelle tre zone analizzate per ciascun campione.

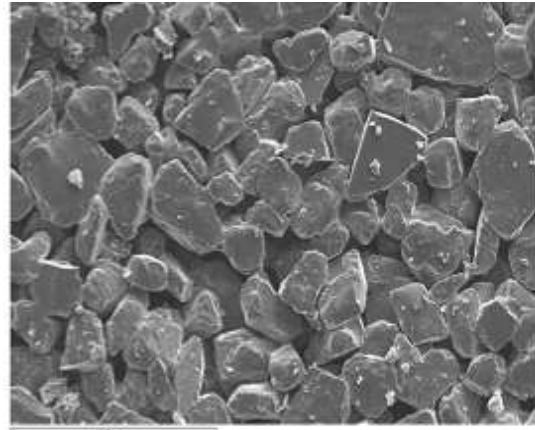
Come si può vedere nelle figure successive, le immagini morfologiche prese sulla superficie dei canali dei filtri non presentano variazioni di rilievo le une dalle altre. Si riportano a confronto le zone mediane di ciascun campione (identificate con "bis"), a 250 X (ingrandimento a cui è stata effettuata la microanalisi) e negli altri tre (35 x, 500 x e 2500 x).

Tabella 1. Risultati analisi EDS

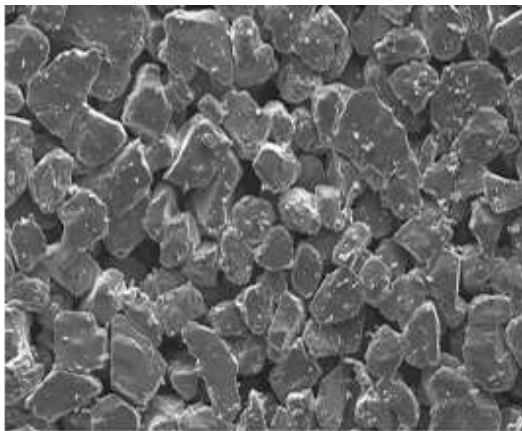
Identificazione campione	O (% wt.)	Si (% wt.)	Fe (% wt.)	F (% wt.)	Al (% wt.)
A	-	100	-	-	-
	1,31	97,32	0,84	0,53	-
	2,13	96,97	0,90	-	-
B	2,28	96,13	1,29	-	-
	1,86	98,14	-	-	-
	2,94	97,06	-	-	-
C	2,29	96,17	1,54	-	-
	1,47	98,53	-	-	-
	2,03	96,90	1,07	-	-
D	1,47	97,55	-	0,98	-
	-	98,75	-	1,25	-
	1,60	94,85	-	2,95	0,60



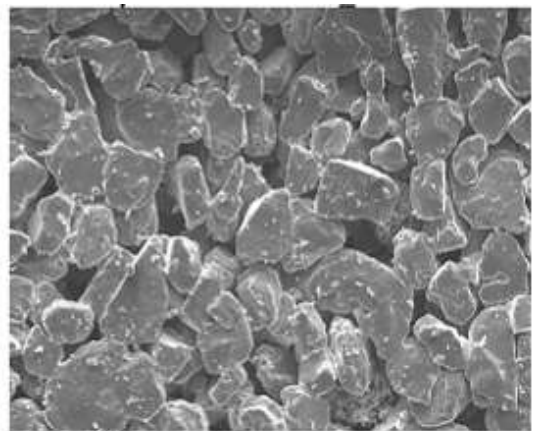
sample A BIS ANALISI_250x



sample B BIS analisi_250x



sample C BIS analisi_250X



sample D BIS analisi_250X

Figura 2. Immagini a 250 X a confronto

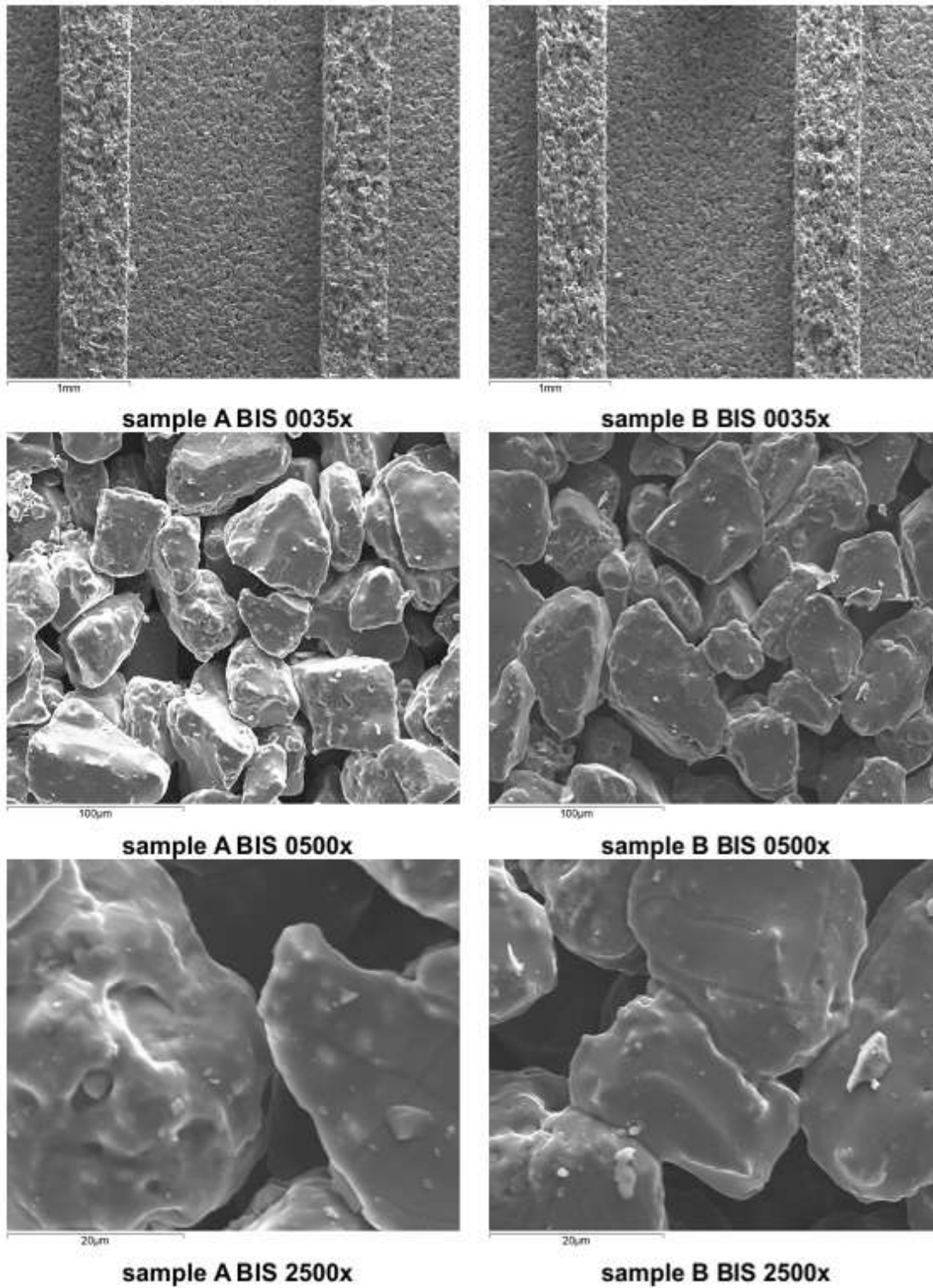


Figura 3. Immagini dei campioni A e B a confronto

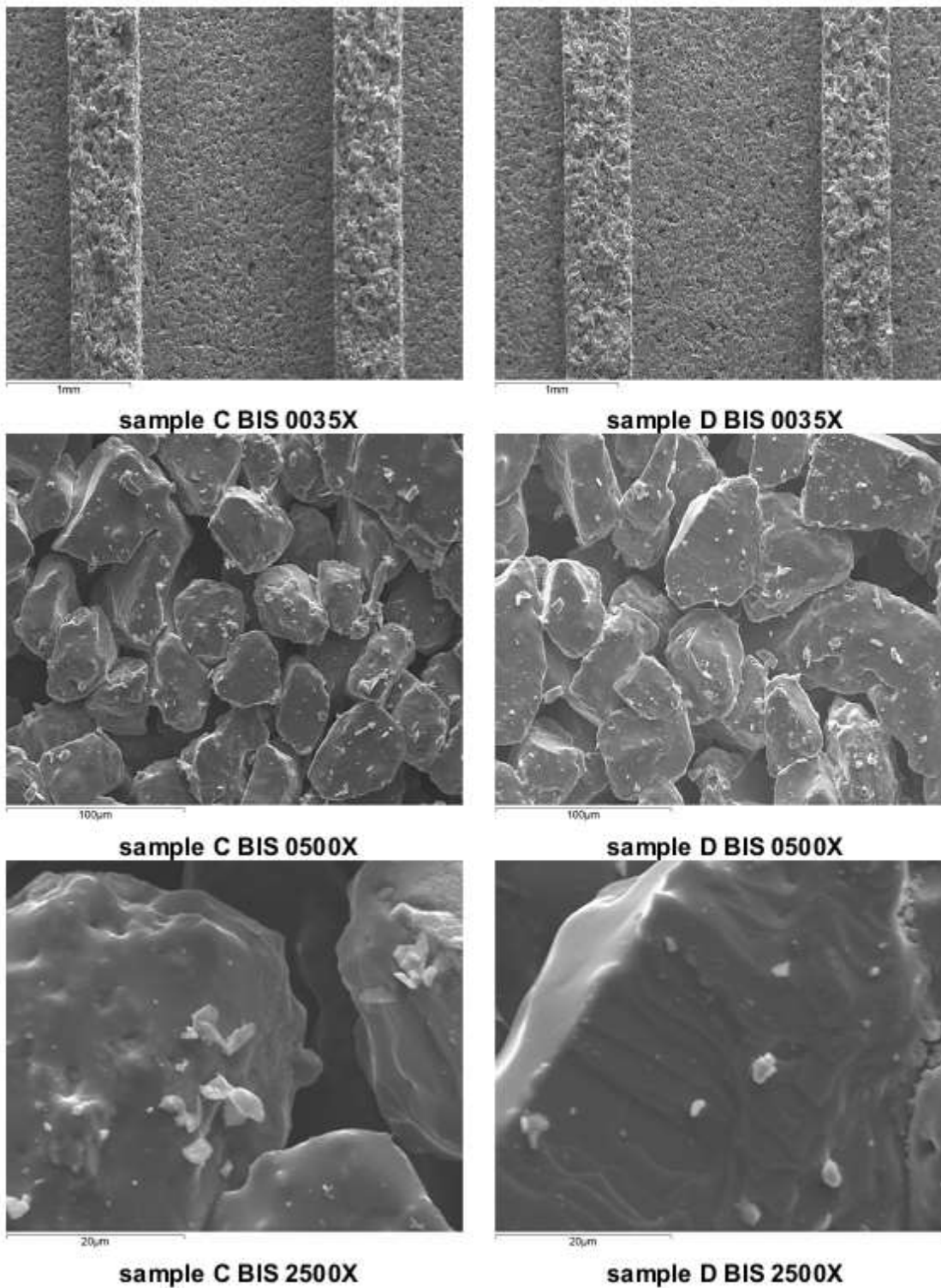


Figura 4. Immagini dei campioni C e D a confronto

2.2 Caratterizzazione di filtri ceramici attivati e non attivati con catalizzatori, utilizzati da ENEA

ENEA ha condotto due campagne di prova sperimentali presso il proprio impianto a caldaia a pellets situato nella hall tecnologica TEHSAS di Saluggia. In tali campagne sono stati impiegati filtri ceramici a base di carburo di silicio attivato e non con catalizzatori del tipo $CuFe_2O_4$ in diverse percentuali (come si può vedere dalle tabelle di seguito riportate). I filtri sono stati forniti da UniSA. FN è stata incaricata della caratterizzazione di tali filtri post- test.

Tabella 2. Filtri impiegati nella prima campagna di prove

filtro n.	% catalizz.	T forno	T filtro	commenti
1	0	300	375	filtro bianco
2	25	300	375	filtro non adeso
3	15	250	303	cat. non attivo
4	20	300	370	cat. non attivo
5	20	350	435	cat. attivo per PM e CO
6	25	275	335	cat. attivo per PM
7	15	300	375	cat. non attivo

Tabella 3. Filtri impiegati nella seconda campagna di prove

prova	filtro	% catalizz.	T forno	T filtro	porosità
1	nuovo	20	150	168	originaria
	usato	20	350	409	originaria
2	nuovo	20	150	174	originaria
	usato	20	390	463	originaria
3	nuovo	20	390	468	originaria
4	nuovo	20	150	180	maggiore
	usato	20	390	470	maggiore
5	nuovo	20	390	460	maggiore
	usato	20	425	490	maggiore
6	nuovo	20	420	500	maggiore
7	nuovo	20	150	170	originaria
	usato	20	450	530	originaria
8	nuovo	20	450	535	originaria
9	nuovo	20	150	170	maggiore
	usato	20	450	540	maggiore
10	nuovo	20	150	170	originaria

Prima di procedere con le attività di caratterizzazione è stato necessario definire il piano di taglio dei campioni ceramici a base di SiC al fine di ottenere i provini per le analisi previste. Trattandosi di materiali molto duri e fragili era necessario operare con filo diamantato settando i parametri di taglio in modo opportuno al fine di non danneggiare i campioni stessi. Data appunto l'estrema durezza dei materiali in questione anche le tempistiche di taglio sono state piuttosto lunghe, oltre ad avere un'usura estremamente rilevante dei fili diamantati impiegati. Al fine di ottimizzare comunque questa fase presso il laboratorio ENEA, ove sono stati eseguiti i tagli, sono state effettuate delle prove a parametri diversi, confrontando la qualità dei provini ottenuti e revisionando più volte, insieme ad FN, il piano di taglio stesso allo scopo di agevolare le posizioni di taglio e quindi la qualità di quest'ultimo.

Da ciascun filtro testato da ENEA sono state ricavate due sezioni trasversali da analizzare: una più esterna, ad una estremità del filtro, l'altra posta in zona centrale, in modo da verificare eventuali differenze lungo l'asse del filtro stesso. In Figura 5 si riporta uno schema di tali posizioni.

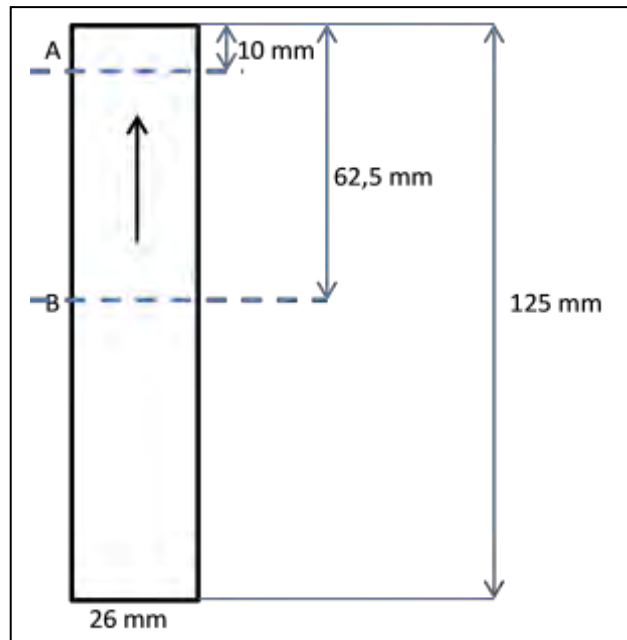


Figura 5. Posizioni di taglio per ciascun filtro lungo l'asse dello stesso

Come si può vedere in Figura 6, già macroscopicamente le due sezioni si presentavano diversamente, in quanto la sezione più esterna mostra i fori otturati in modo alternato a scacchiera. Sulla base del piano di caratterizzazione sono stati determinati i campioni da sottoporre alle varie analisi fisico-strutturali.

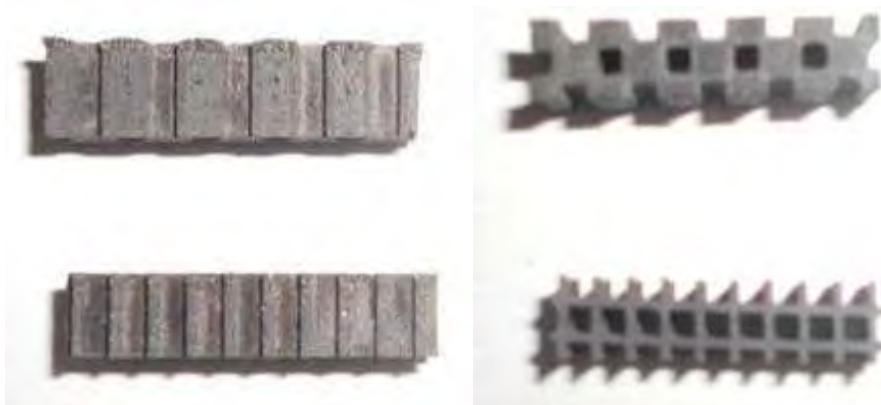


Figura 6. In alto sezione estrema, in basso sezione centrale (particolare dei campioni impiegati per le analisi SEM-EDS: si vede la sezione a "pettine", necessaria per verificare la morfologia dei canali)

I campioni sono stati univocamente identificati secondo la data delle prove e inseriti in un porta campioni dedicato alla singola sezione. In Figura 7 si può vedere un esempio di come tali campioni sono giunti in FN dopo il taglio per le successive analisi, mentre in Fig. 8 si riporta, sempre a titolo esemplificativo, la suddivisione in vari provini di una sezione.

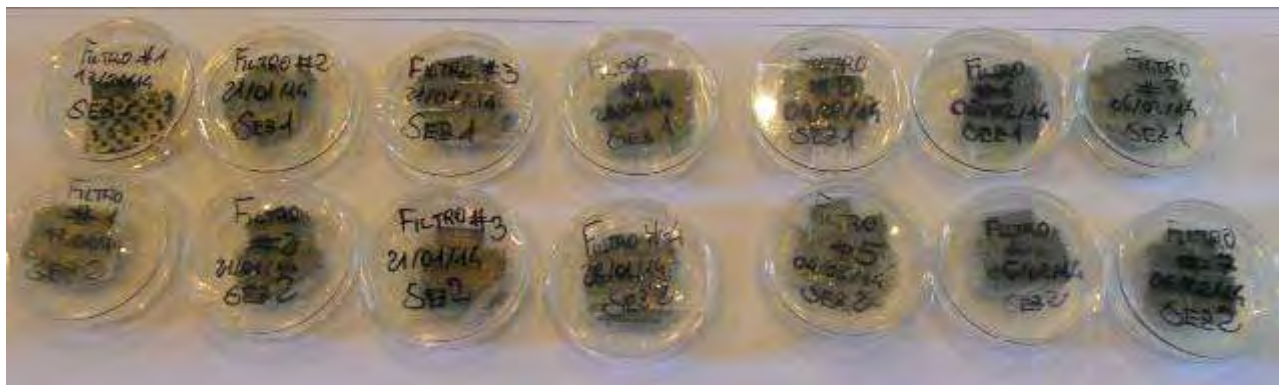


Figura 7. Identificazione campioni e collocazione in porta-campioni dedicato a singola sezione (esempio)



Figura 8. Suddivisione di una sezione in vari provini

Sono state effettuate le analisi morfologiche al microscopio elettronico a scansione (Cambridge Stereoscan 360) e si è proceduto alla verifica mediante sonda per microanalisi (Oxford INCA Energy 200 dotato di detector SATW Pentafet) degli elementi presenti nei canali delle sezioni di filtro. Per ciascuna sezione sono state analizzate tre zone differenti prese a quattro ingrandimenti diversi (35x, 250/350x, 500x, 2500/3000x) ed effettuate le analisi EDS relative, con campo esteso a 250x/300x. Le analisi sono state effettuate prevalentemente con elettroni secondari.

Sono state effettuate più analisi morfologiche ed EDS rispetto a quanto previsto, per cercare di ottenere più informazioni possibili da questo interessante strumento di indagine.

Nelle figure seguenti sono riportate le immagini più significative a confronto delle sezioni di filtro della prima e della seconda campagna di prove; restano da completare le analisi su alcuni campioni (2) della seconda campagna, che sono giunti in ritardo in FN.

Per facilitare l'identificazione e non riportare lunghe sigle, ogni provino è stato identificato con il numero del campione/sezione di taglio (1= sezione all'estremità superiore, 2= sezione centrale).

2.3 Selezione immagini relative alla prima campagna di prove

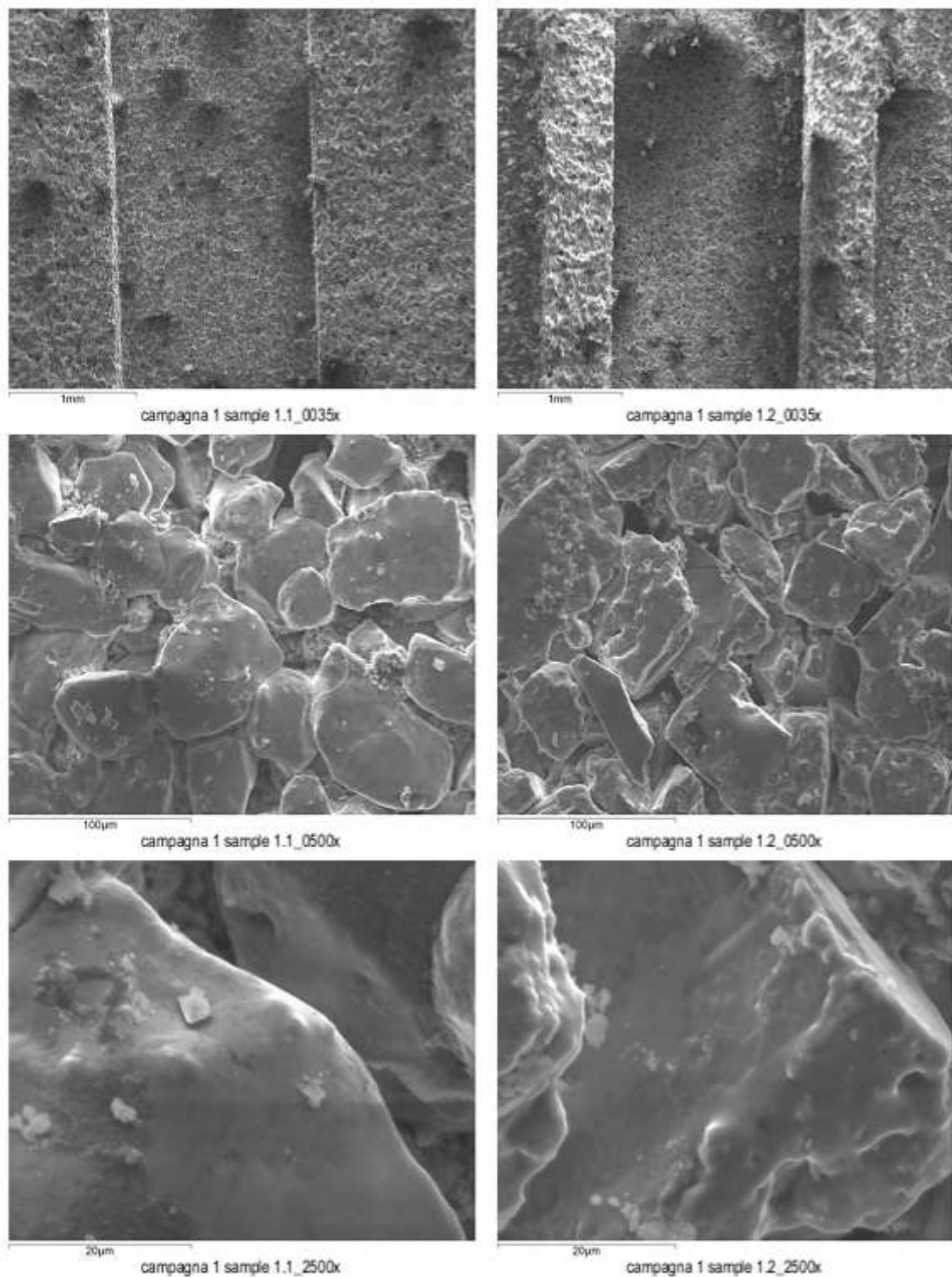


Figura 9. Campione 1: a sinistra sezione 1, a destra sezione 2

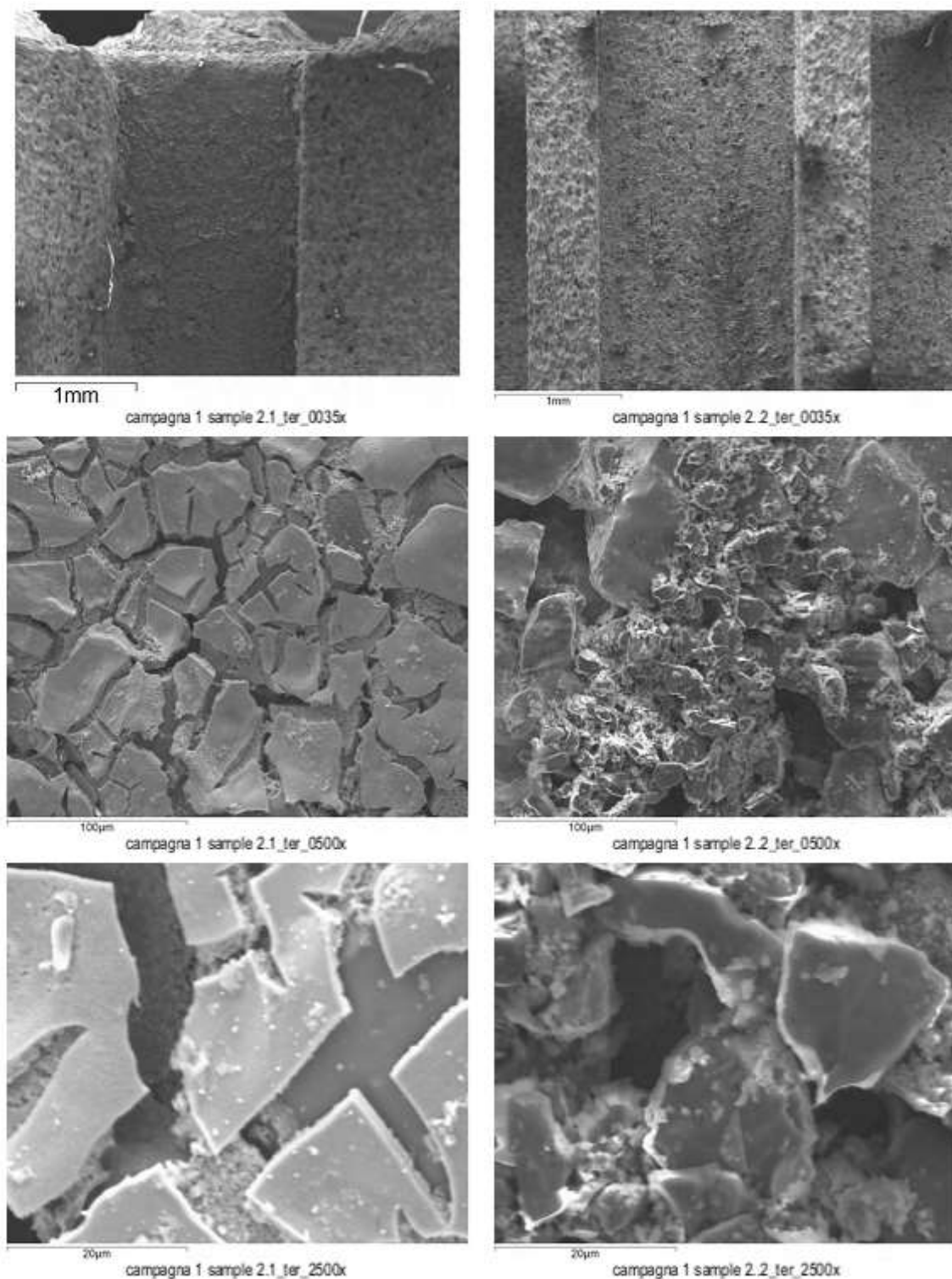
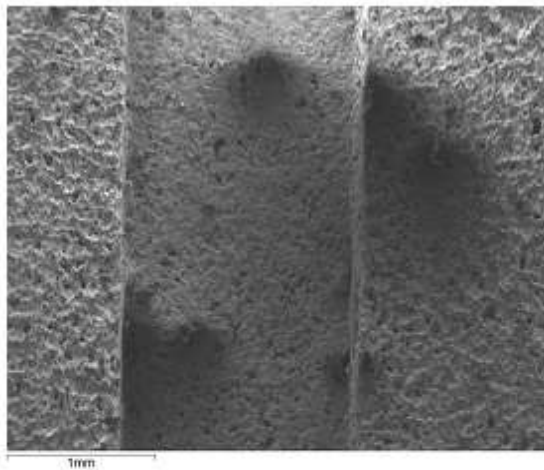
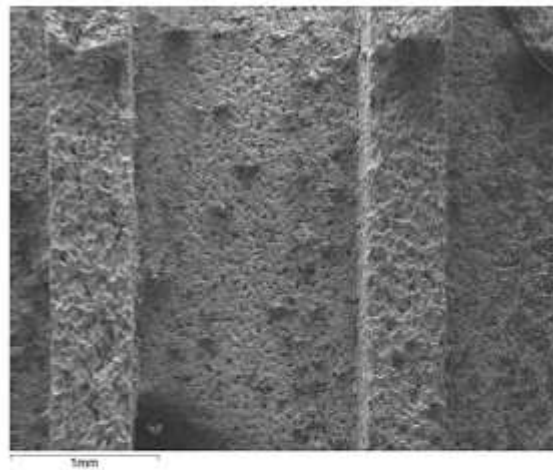


Figura 10. Campione 2: a sinistra sezione 1, a destra sezione 2

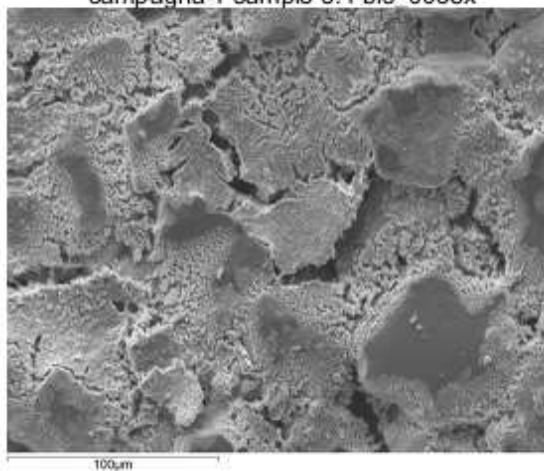
Nel caso di Figura 10, dai dati ENEA risulta che il filtro non era adeso: l'analisi è stata effettuata comunque per avere un riscontro di tale anomalia.



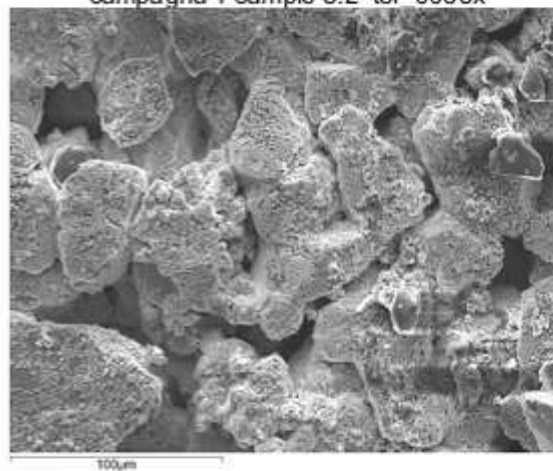
campagna 1 sample 3.1 bis 0035x



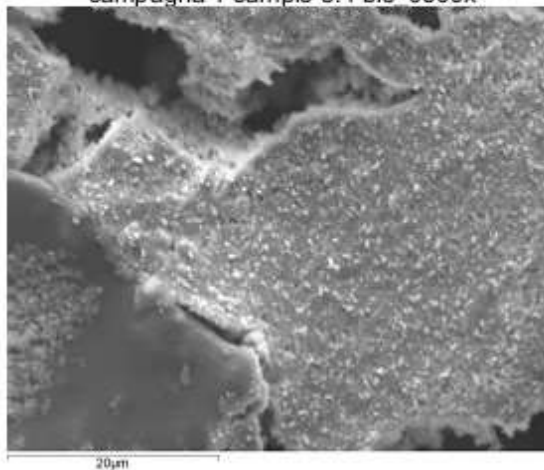
campagna 1 sample 3.2 ter 0035x



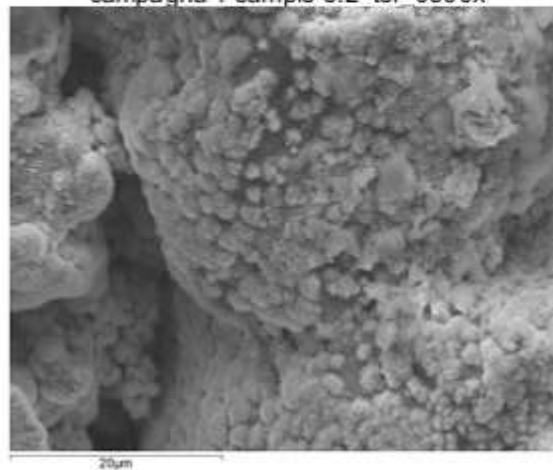
campagna 1 sample 3.1 bis 0500x



campagna 1 sample 3.2 ter 0500x



campagna 1 sample 3.1 bis_2500x



campagna 1 sample 3.2 ter_2500x

Figura 11. Campione 3: a sinistra sezione 1, a destra sezione 2

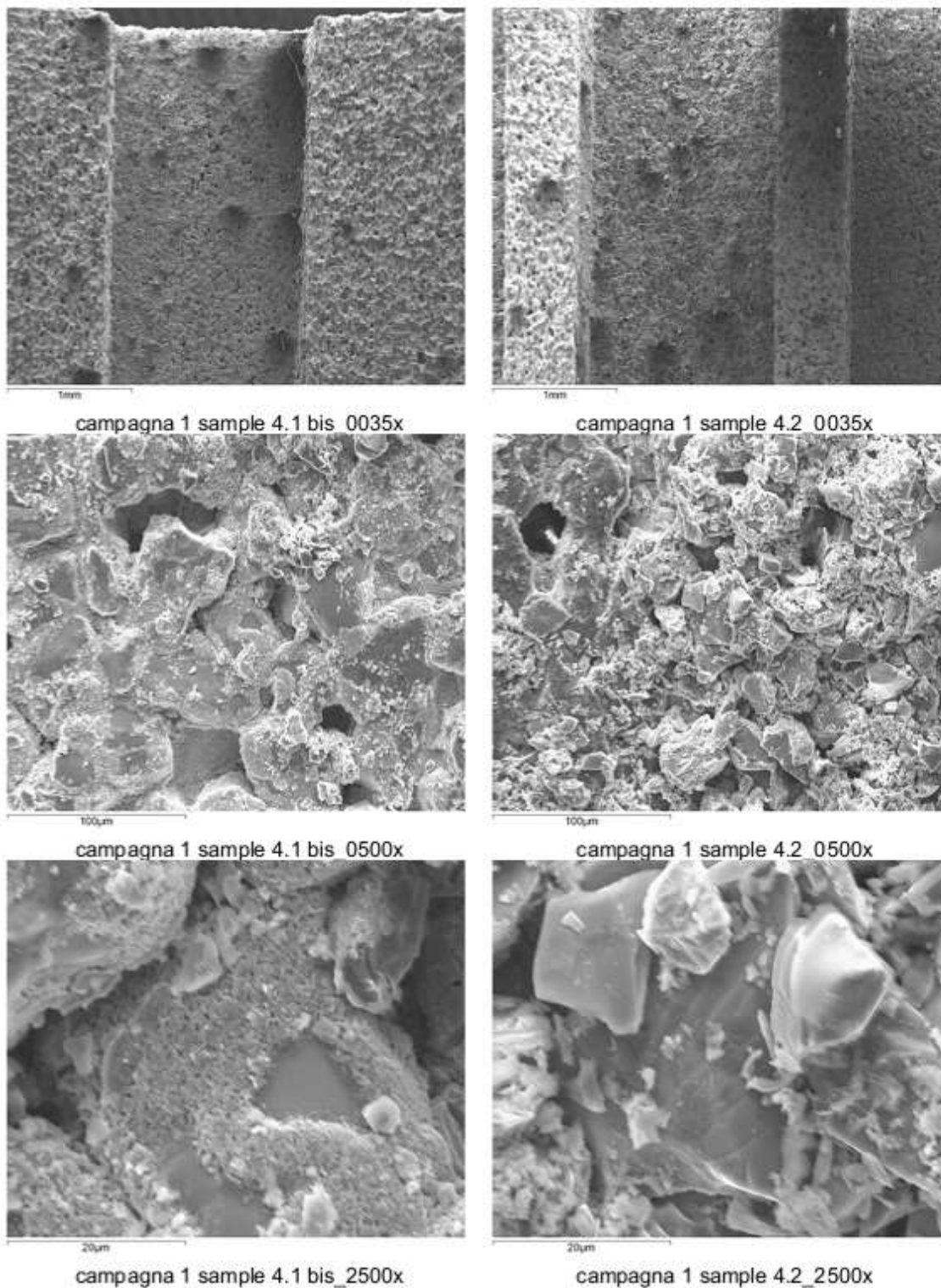


Figura 12. Campione 4: a sinistra sezione 1, a destra sezione 2

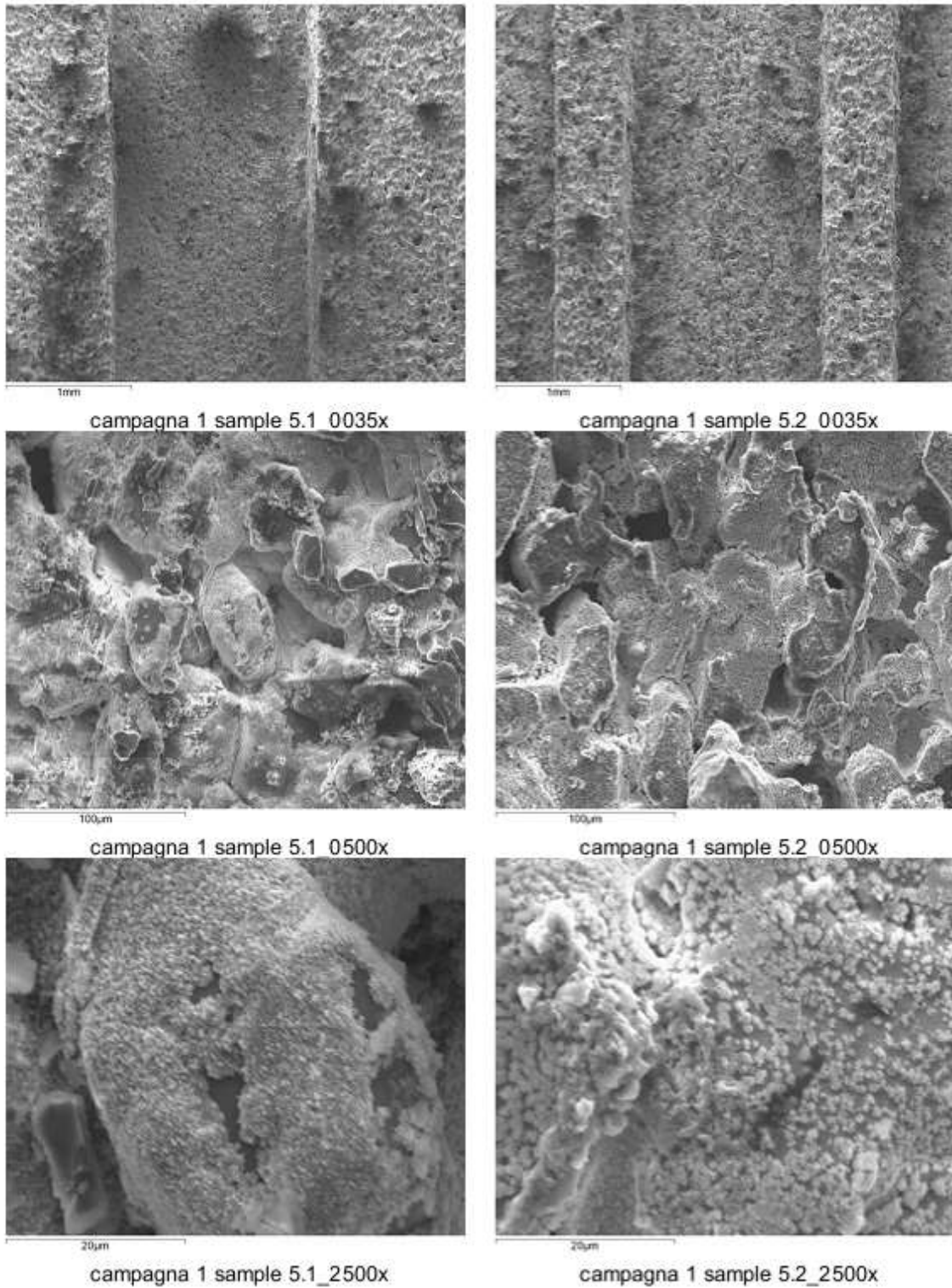


Figura 13. Campione 5: a sinistra sezione 1, a destra sezione 2

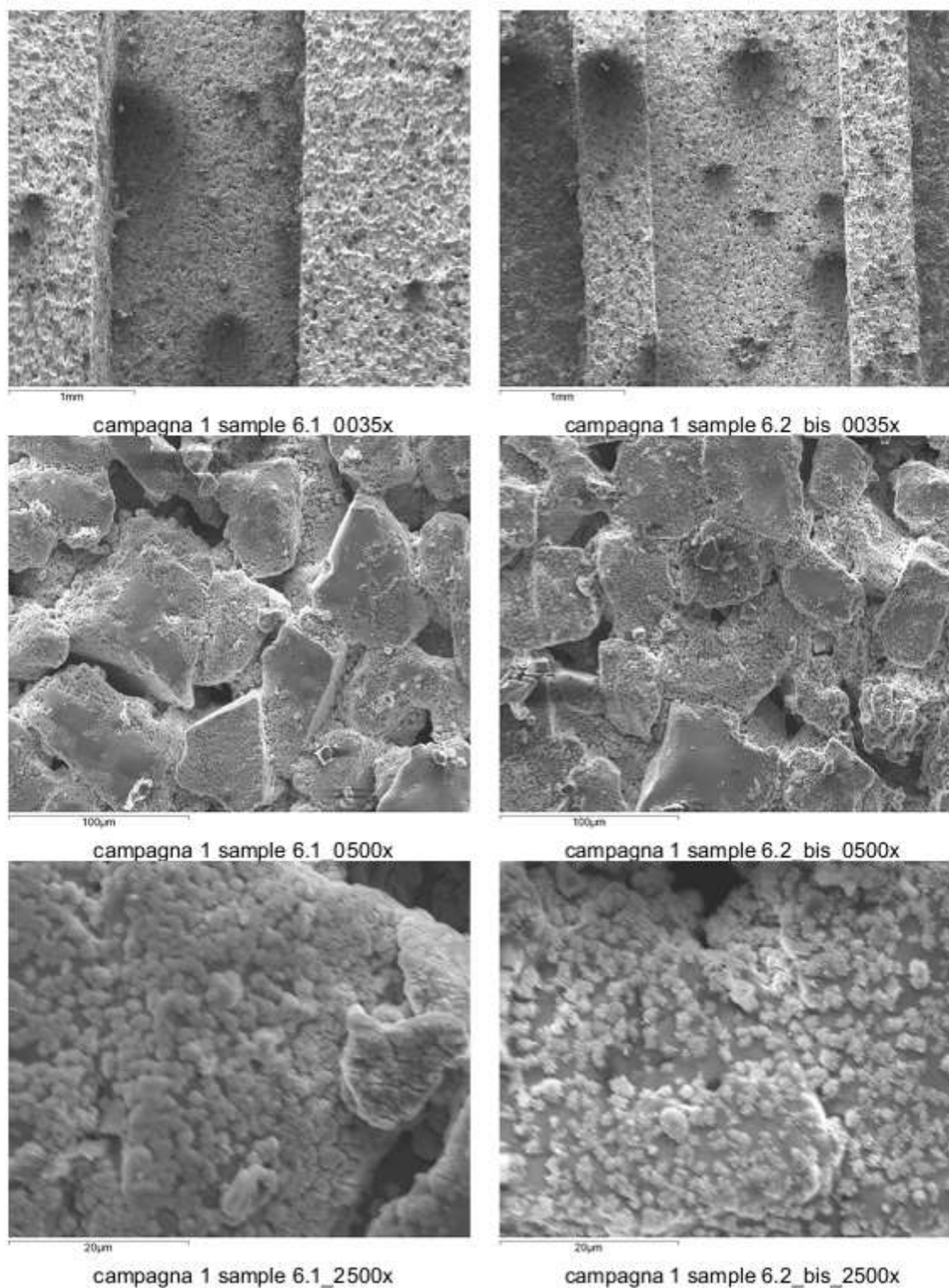


Figura 14. Campione 6: a sinistra sezione 1, a destra sezione 2

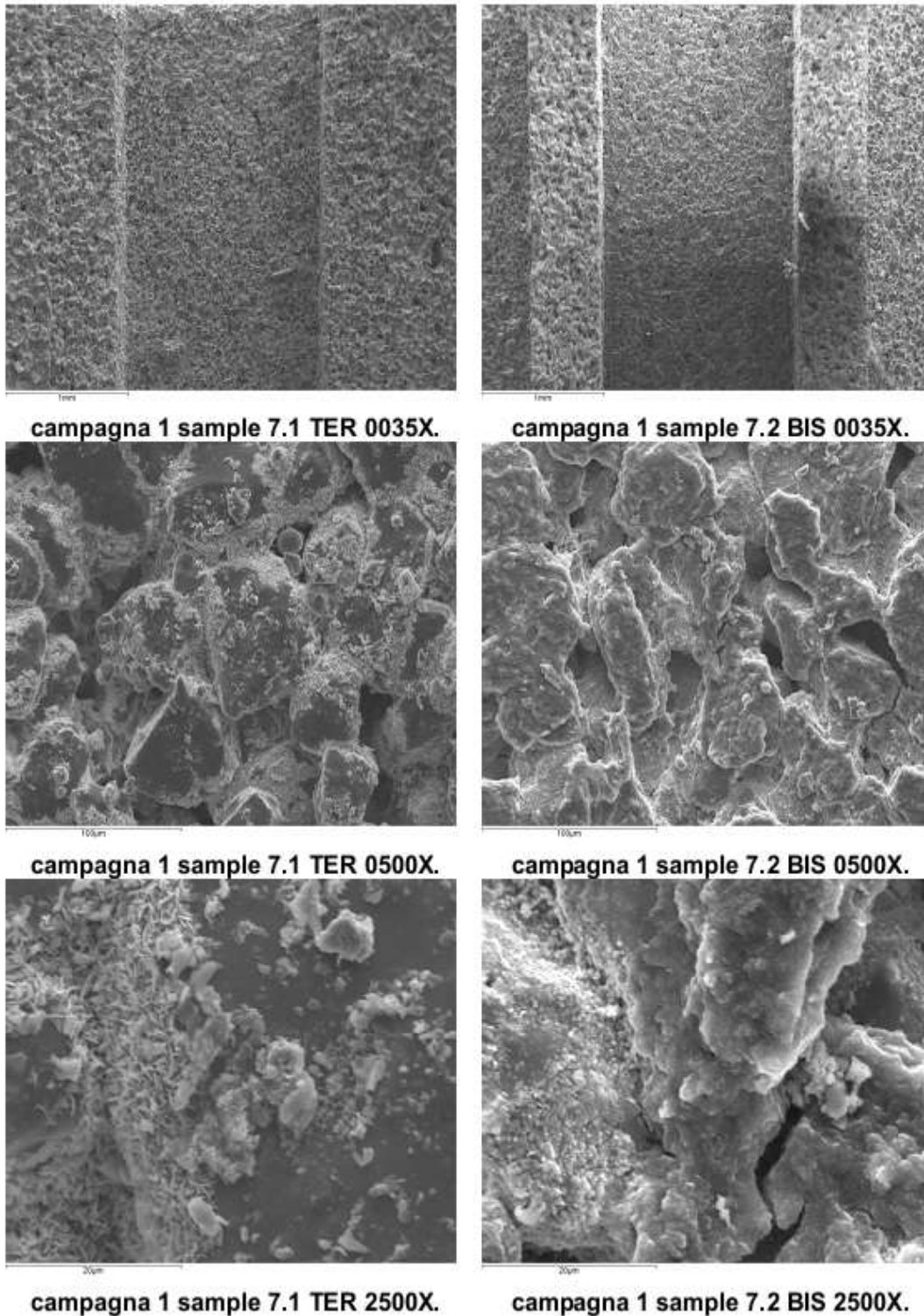


Figura 15. Campione 7: a sinistra sezione 1, a destra sezione 2

Nelle immagini su esposte si può notare la differenza fra la morfologia di base del filtro rispetto a quella dei filtri rivestiti con il catalizzatore: qui si notano le particelle sferoidali adese tipiche.

2.4 Selezione immagini relative alla seconda campagna di prove

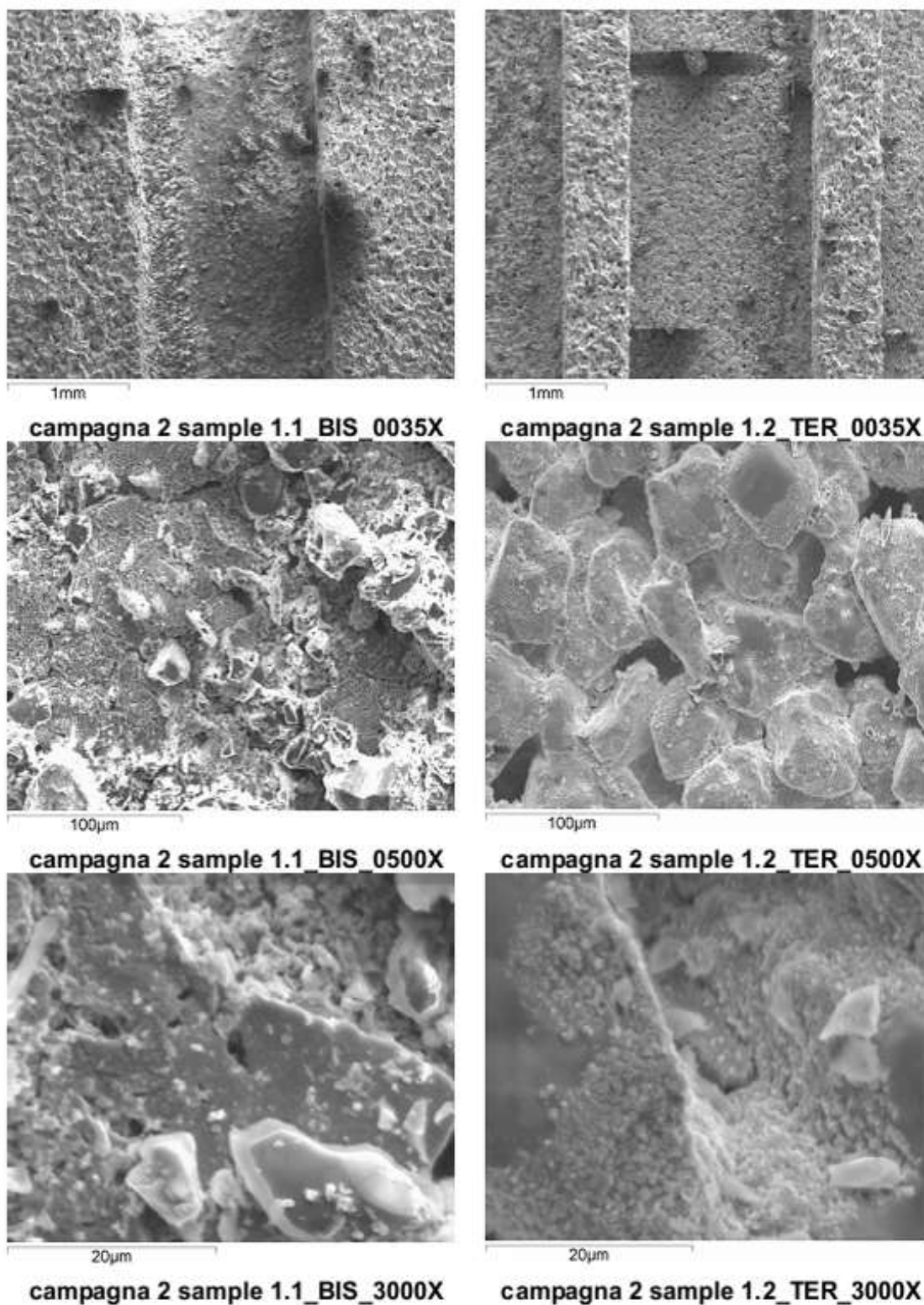
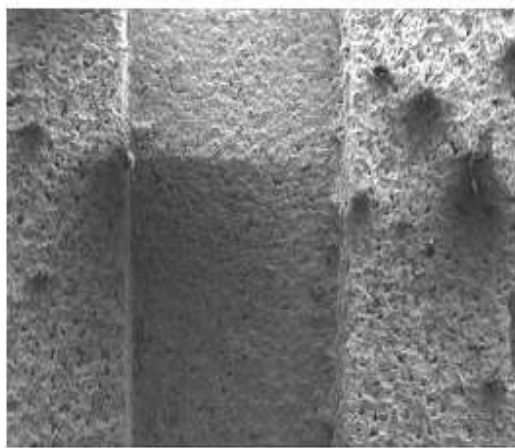
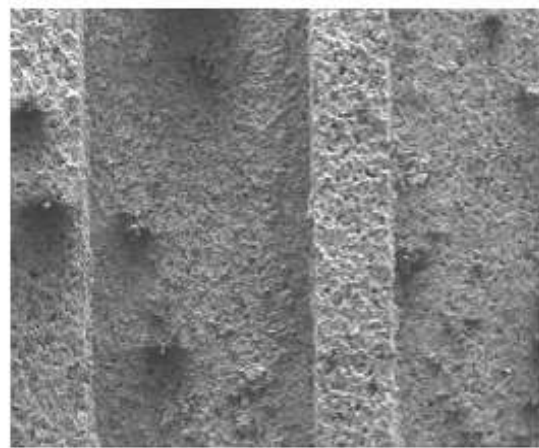


Figura 16. Campione 1 campagna 2: a sinistra sezione 1, a destra sezione 2



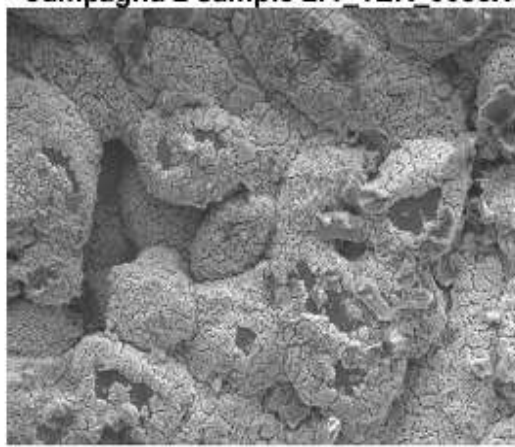
1mm

campagna 2 sample 2.1_TER_0035X



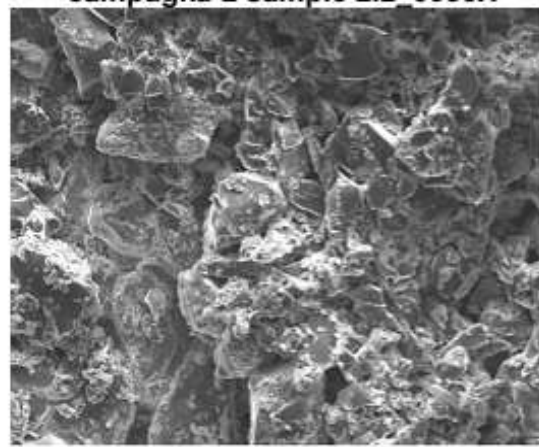
1mm

campagna 2 sample 2.2_0035X



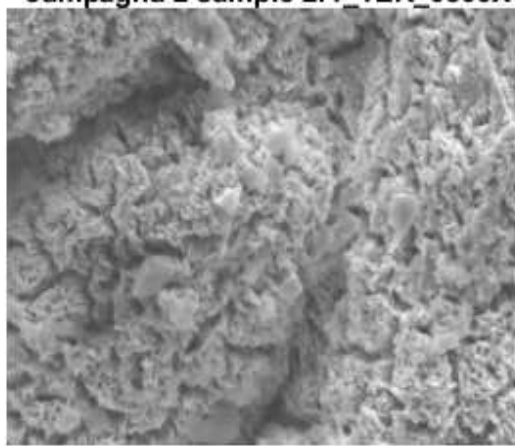
100µm

campagna 2 sample 2.1_TER_0500X



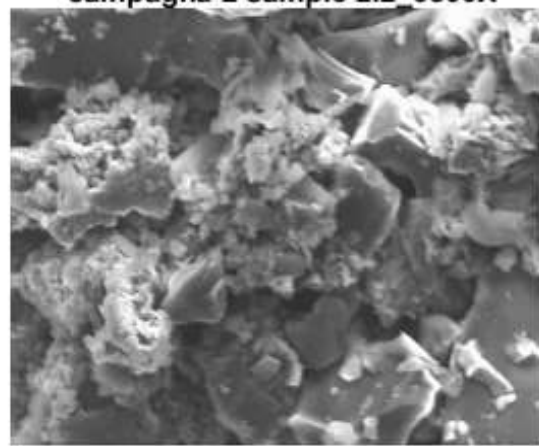
100µm

campagna 2 sample 2.2_0500X



20µm

campagna 2 sample 2.1_TER_3000X



20µm

campagna 2 sample 2.2_2500X

Figura 17. Campione 2 campagna 2: a sinistra sezione 1, a destra sezione 2

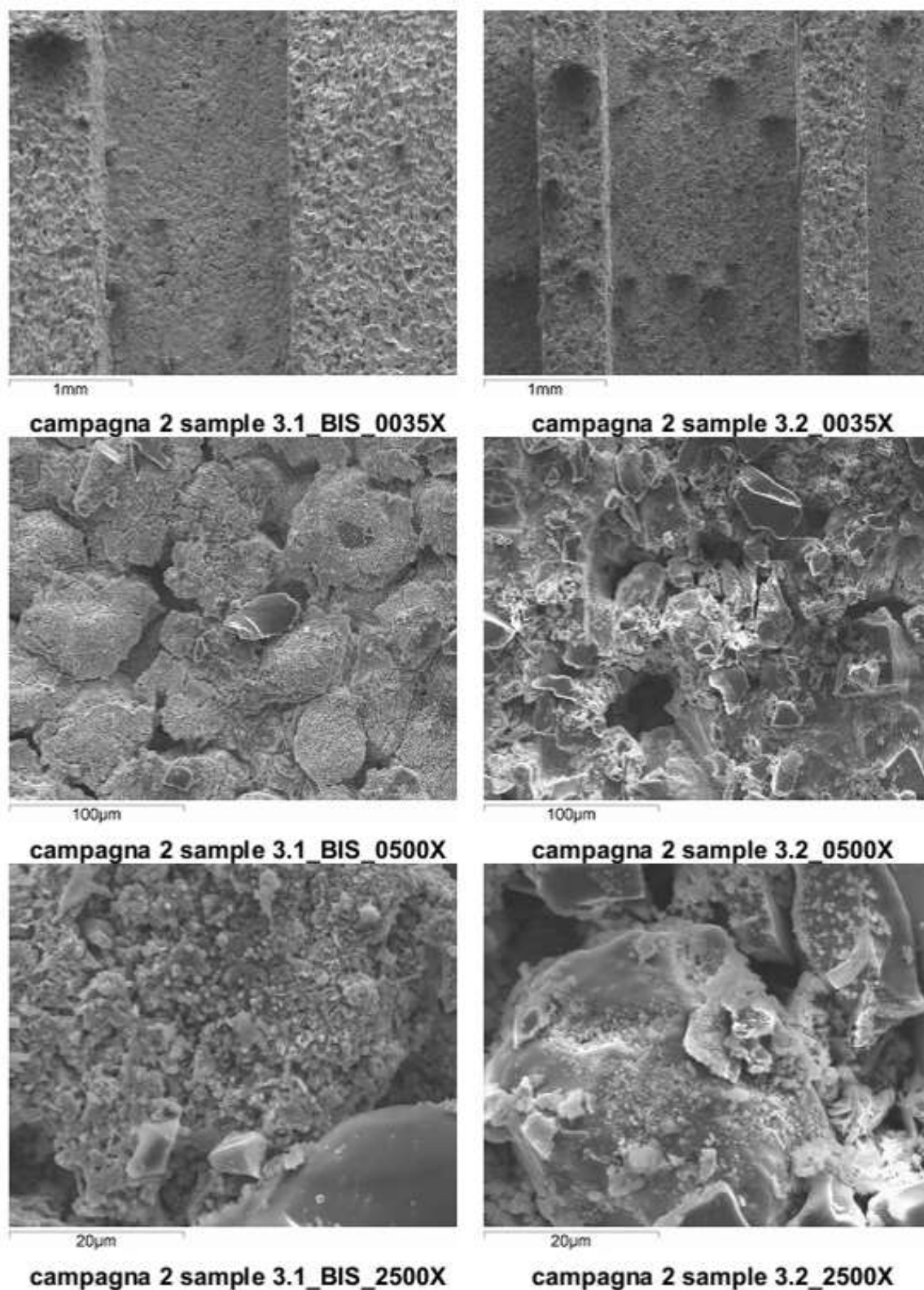
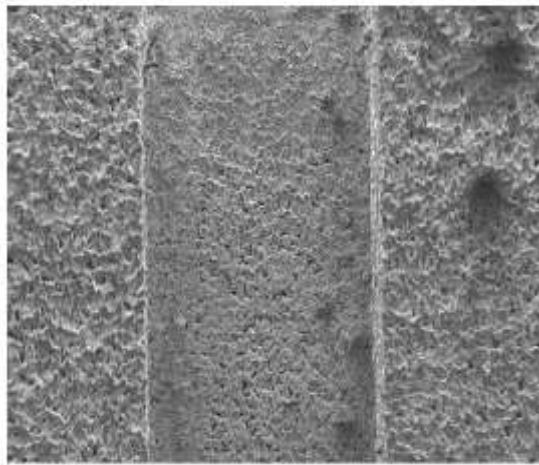
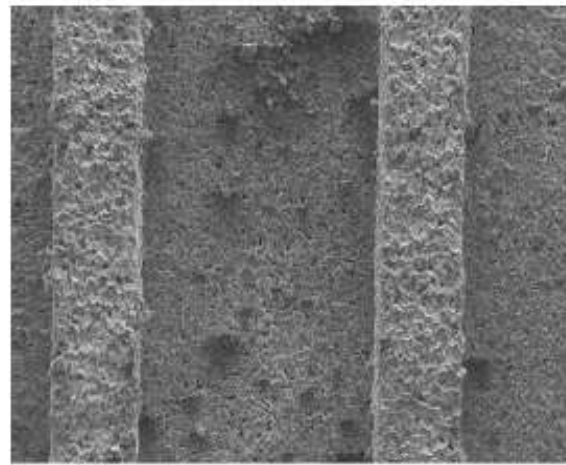


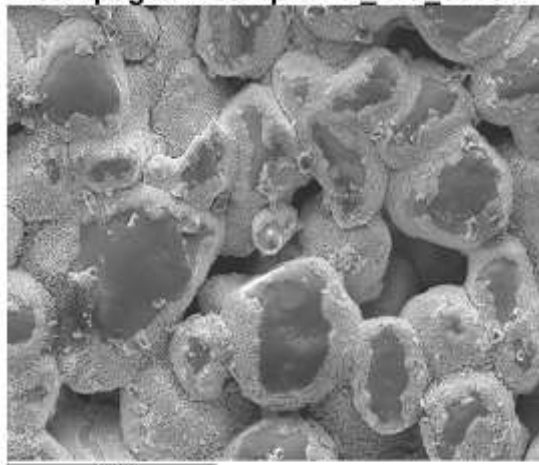
Figura 18. Campione 3 campagna 2: a sinistra sezione 1, a destra sezione 2



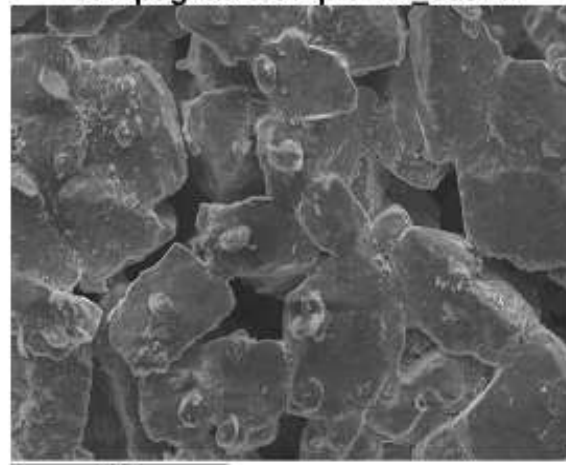
campagna 2 sample 4.1_BIS_0035X



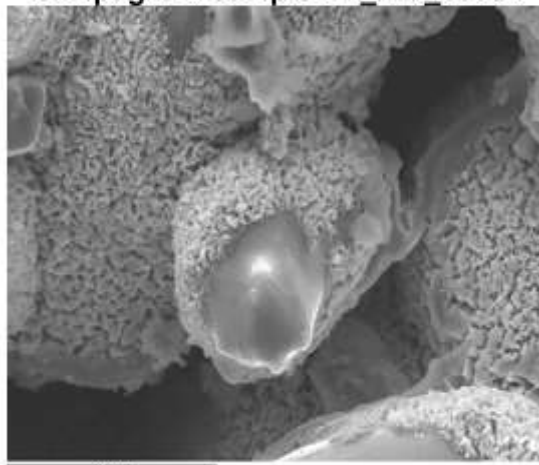
campagna 2 sample 4.2_0035X



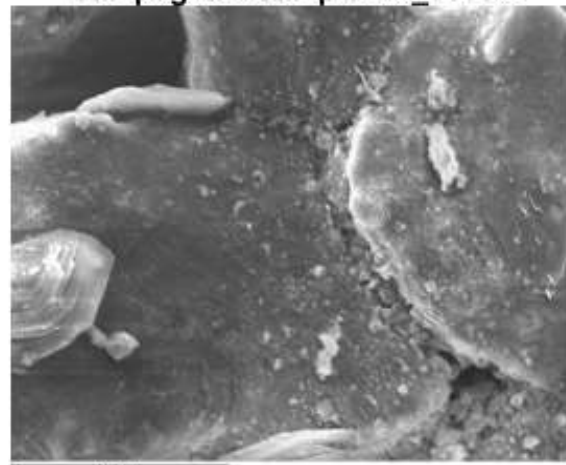
campagna 2 sample 4.1_BIS_0500X



campagna 2 sample 4.2_0500X

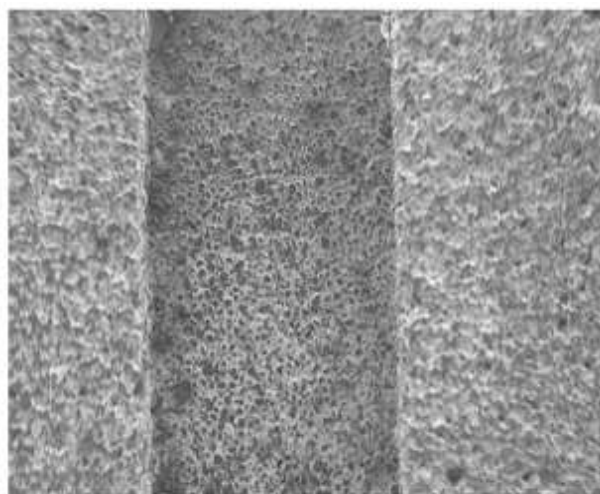


campagna 2 sample 4.1_BIS_2500X

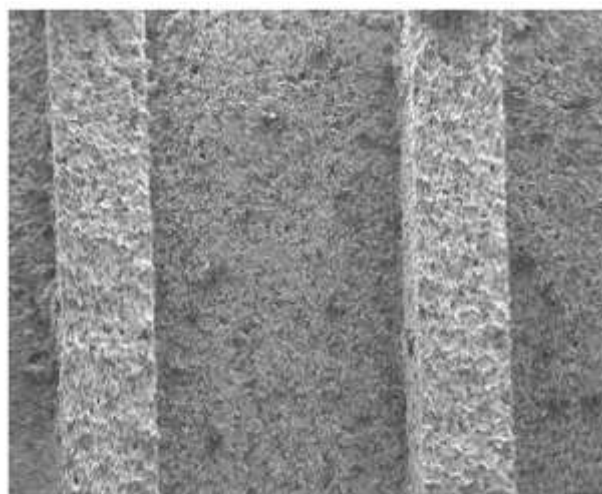


campagna 2 sample 4.2_2500X

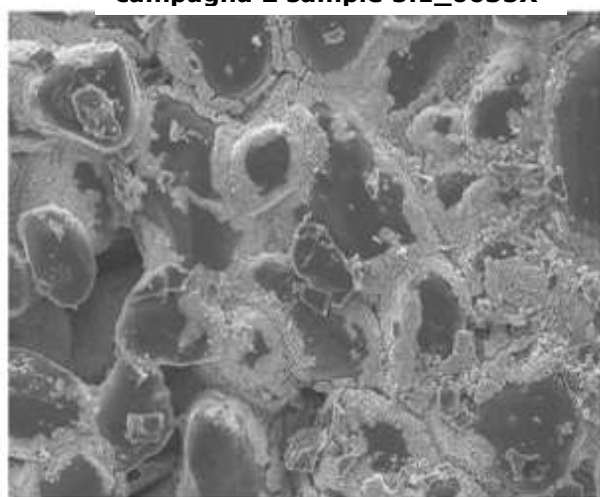
Figura 19. Campione 4 campagna 2: a sinistra sezione 1, a destra sezione 2



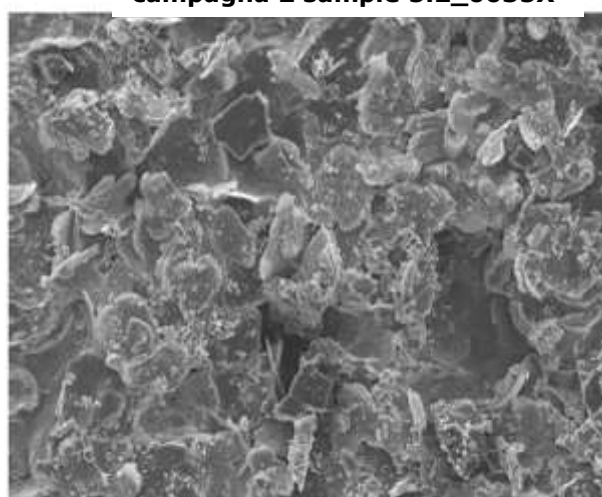
campagna 2 sample 5.1_0035X



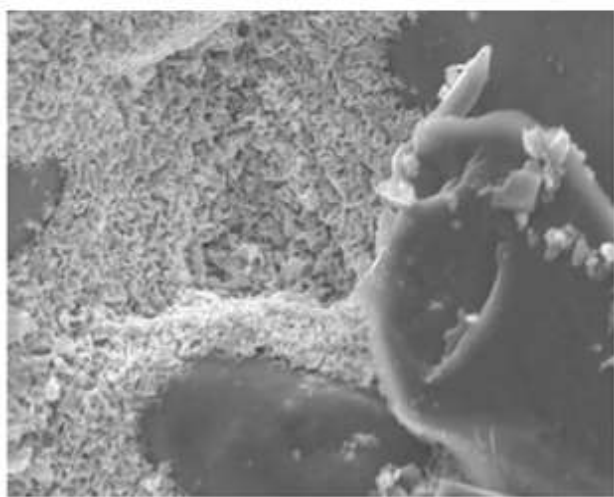
campagna 2 sample 5.2_0035X



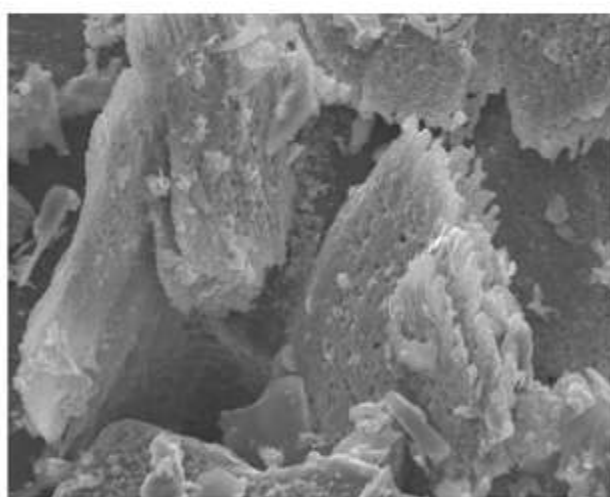
campagna 2 sample 5.1_0500X



campagna 2 sample 5.2_0500X

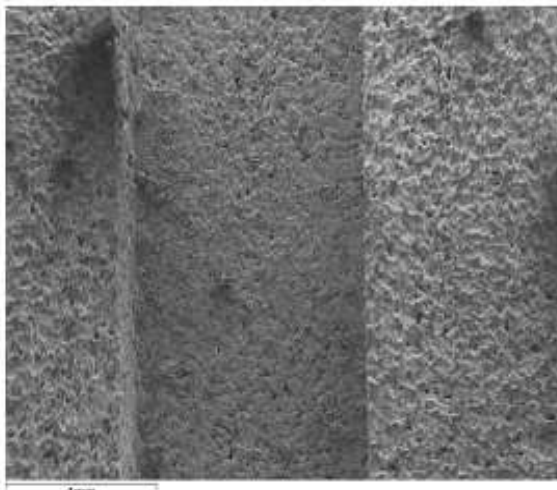


campagna 2 sample 5.1_3000X

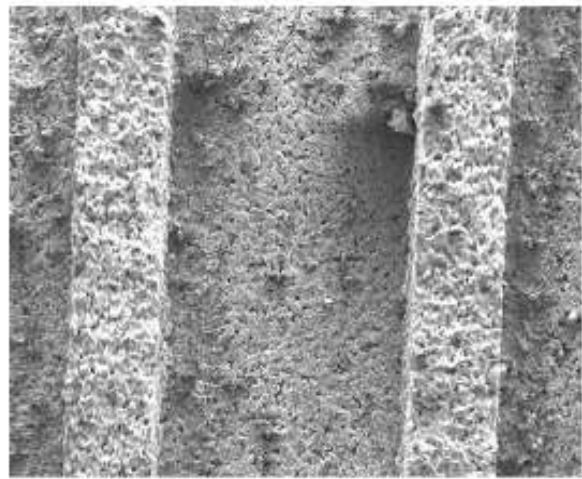


campagna 2 sample 5.2_3000X

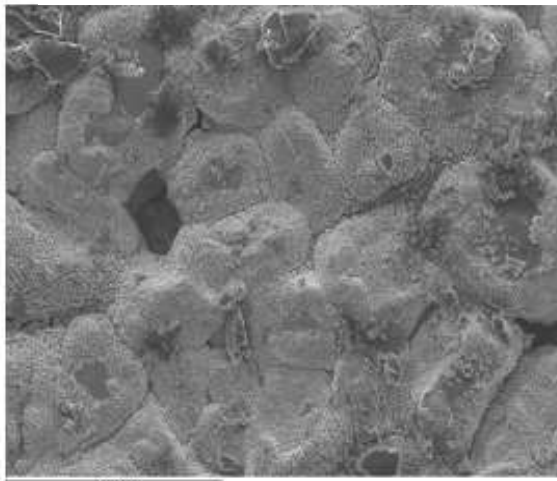
Figura 20. Campione 5 campagna 2: a sinistra sezione 1, a destra sezione 2



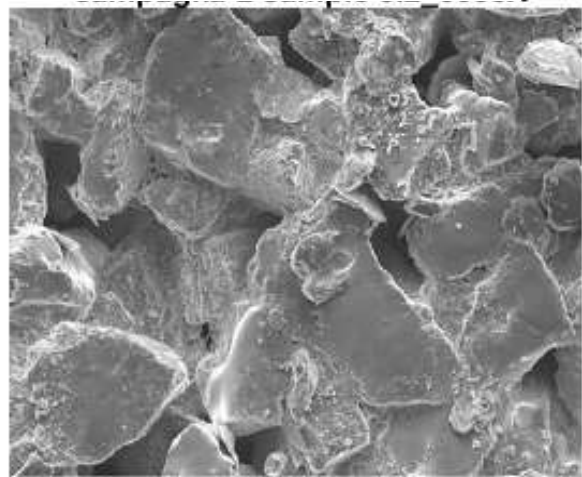
campagna 2 sample 6.1_0035X



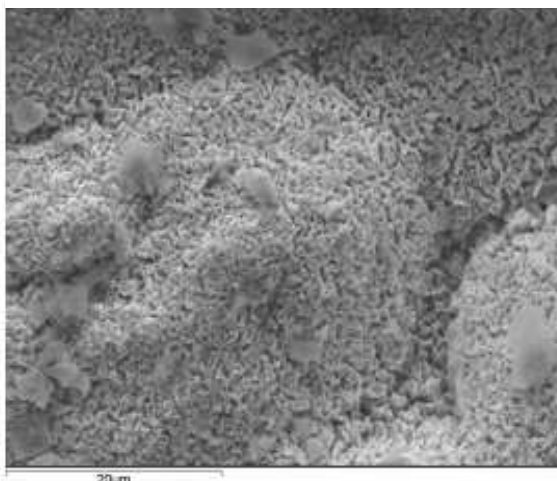
campagna 2 sample 6.2_0035X



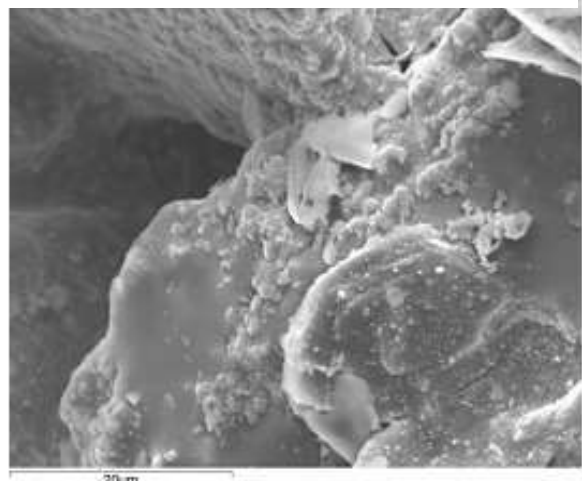
campagna 2 sample 6.1_0500X



campagna 2 sample 6.2_0500X

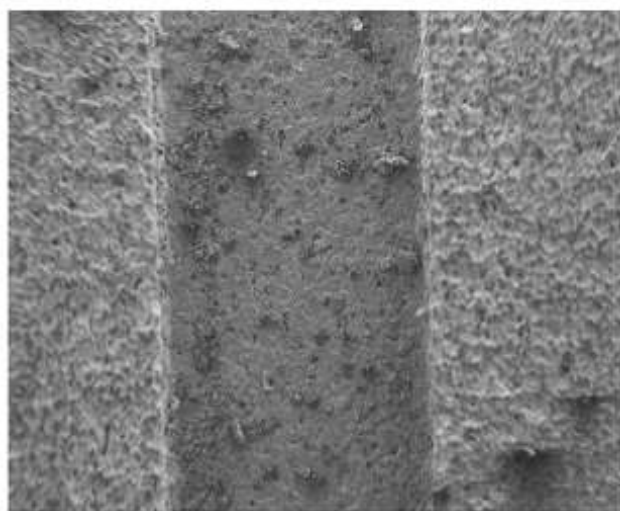


campagna 2 sample 6.1_2500X

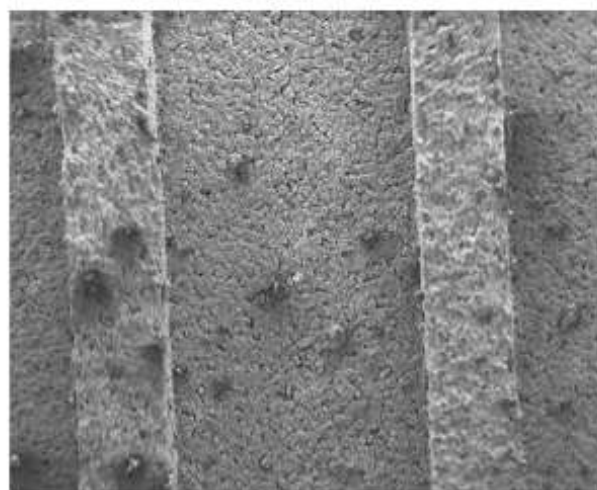


campagna 2 sample 6.2_2500X

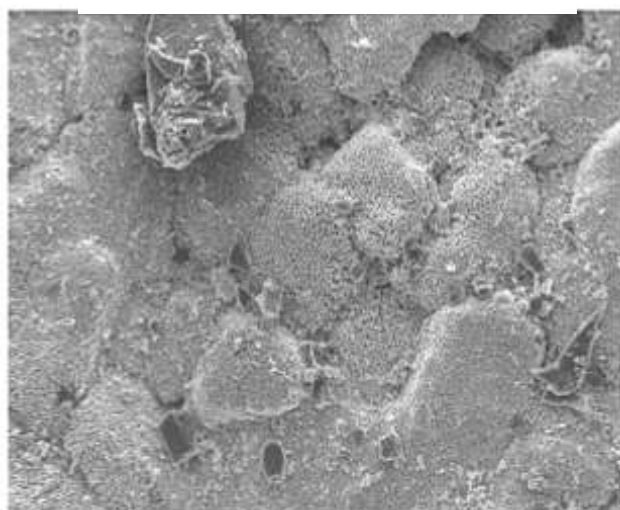
Figura 21. Campione 6 campagna 2: a sinistra sezione 1, a destra sezione 2



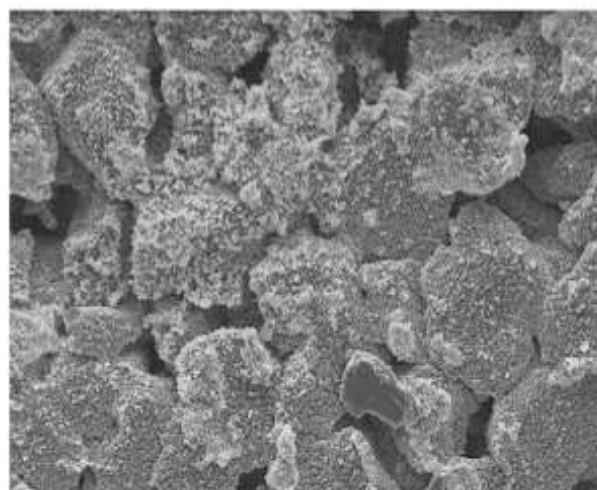
campagna 2 sample 7.1_0035X



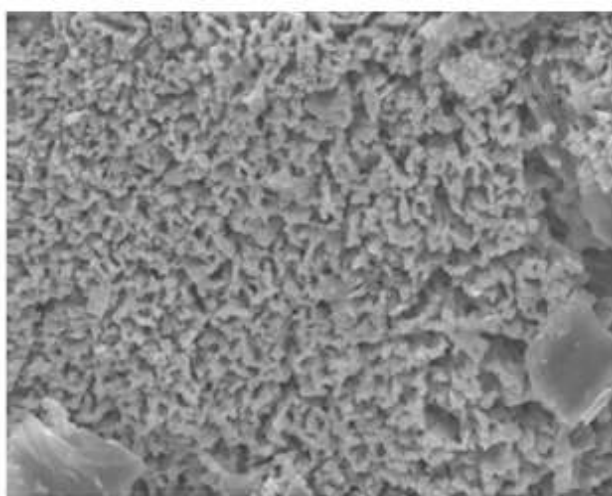
1mi **campagna 2 sample 7.2_0035X**



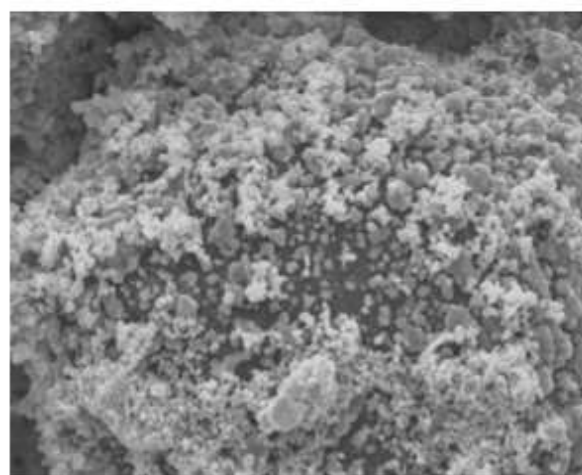
100µm **campagna 2 sample 7.1_0500X**



100µm **campagna 2 sample 7.2_0500X**

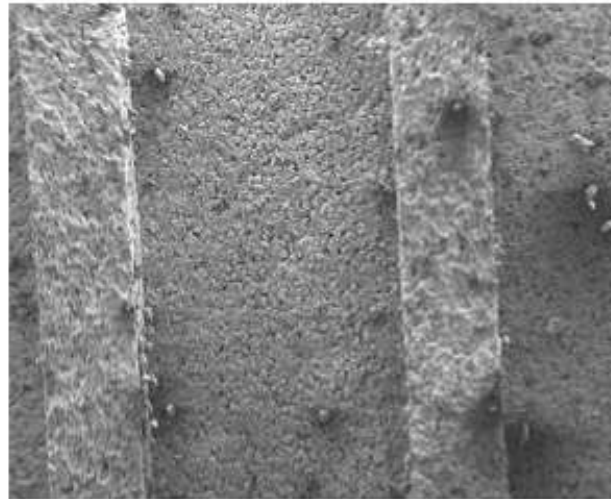


20µm **campagna 2 sample 7.1_3000X**



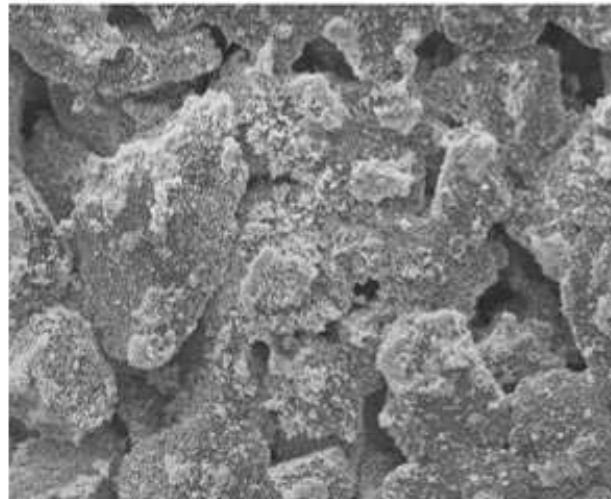
20µm **campagna 2 sample 7.2_3000X**

Figura 22. Campione 7 campagna 2: a sinistra sezione 1, a destra sezione 2



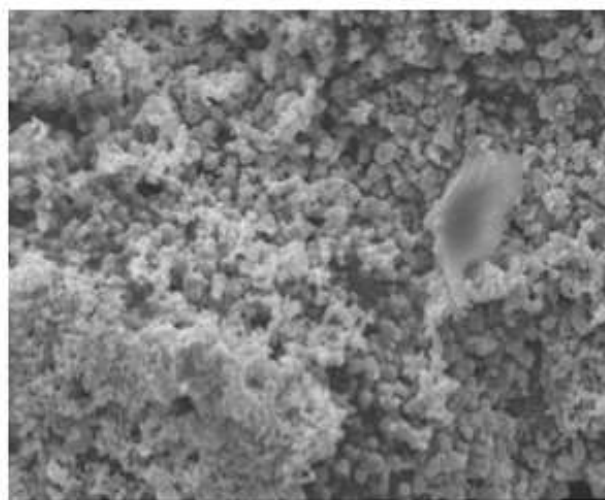
1mm

campagna 2 sample 8.2_0035X



100µm

campagna 2 sample 8.2_0500X



20µm

campagna 2 sample 8.2_3000X

Figura23. Campione 8 campagna 2: sezione 2

Come per la prima campagna, anche le immagini delle sezioni di filtro relative alla seconda mostrano la presenza dei grani sferoidali del catalizzatore adesi sulla base di SiC.

Una selezione degli spettri ottenuti dalle analisi EDS sono inseriti negli allegati 1 e 2; per ciascun campione sono state valutate tre zone diverse a 250 X come campo esteso. I campioni sono stati considerati come "grafitati", escludendo dal computo il C per le note problematiche nella determinazione degli elementi leggeri proprie dell'analisi in questione. In generale si riscontrano, per entrambe le campagne, gli elementi base costitutivi del filtro e del catalizzatore ove presente, ossia Si, O, Fe, Cu. Entrando nel dettaglio degli elementi riscontrati in percentuali minori solo in alcune sezioni di filtro o di presenza di Fe o Cu in eccesso si può affermare che:

campagna 1:

- campione 1/1: si riscontra presenza di Al, In e Sr;
- campione 1/2: si riscontra presenza di Al, Sr, Na, K, Cl, Ca
- campione 3/1: si riscontra eccesso di Cu
- campione 4/1 e 4/2: si riscontra eccesso di Fe e presenza di Cr
- campione 5/1: si riscontra eccesso di Cu
- campione 5/2: si riscontra eccesso di Fe e leggera presenza di Ca
- campione 6/1: si riscontra eccesso di Fe, leggera presenza di Cl
- campione 6/2: si riscontra eccesso di Fe, leggera presenza di Ca
- campione 7/1: si riscontra eccesso di Fe, leggera presenza di Cr
- campione 7/2: si riscontra eccesso di Fe, leggera presenza di Ca

campagna 2:

- - campione 1/1: si riscontra eccesso di Fe, presenza di Cr e Ni
- - campione 2/2: si riscontra presenza di Cr
- - campione 3/1: si riscontra eccesso di Fe e presenza di Cr in una zona
- - campione 3/2: si riscontra leggero eccesso di Fe e presenza di Cr
- - campione 4/1: si riscontra leggero eccesso di Cu e presenza di Cr
- - campione 5/1: si riscontra eccesso di Fe
- - campione 5/2: si riscontra presenza di Cr in una zona
- - campione 6/1: si riscontra eccesso di Cu
- - campione 6/2: si riscontra eccesso di Fe
- - campione 7/1: si riscontra leggera presenza di Cr in una zona
- - campione 7/2: si riscontra eccesso di Cu e leggera presenza di Ni
- - campione 8/2: si riscontra eccesso di Cu.

Su alcuni campioni, in prevalenza relativi alle sezioni centrali, sono state effettuate analisi di area superficiale specifica attraverso il metodo B.E.T., queste sono state condotte con lo strumento NOVA 4200e riscontrando molte difficoltà a causa della stessa natura dei campioni. Lo strumento, che generalmente lavora bene con lo standard di allumina generando analisi con fattori di correlazione ottimali, ha fornito dati piuttosto controversi circa questi campioni. Dei campioni analizzati, solo i seguenti hanno dato risultati considerati attendibili:

- campione 5/2 (prima campagna di prove): $1,560 \pm 0,250 \text{ m}^2/\text{g}$
- campione 7/1 (prima campagna di prove): $0,664 \pm 0,126 \text{ m}^2/\text{g}$
- campione 6/2 (seconda campagna di prove): $0,534 \pm 0,016 \text{ m}^2/\text{g}$.

Non avendo dati di riferimento bibliografici per valutare i valori assoluti ci si può limitare al confronto dei valori sperimentali correlandoli alle informazioni sulle prove e sullo stato dei filtri di partenza: i campioni della prima campagna di prove avevano una porosità maggiore rispetto a quelli della seconda e ciò concorda con il fatto che l'area della sezione 6/2 sia inferiore a quella della sezione 5/2.

Sono in corso ulteriori verifiche, anche con i tecnici della casa produttrice dello strumento, per capire al meglio il fenomeno che riguarda la difficoltà relativa all'analisi di tali campioni.

Il completamento delle analisi di caratterizzazione, mediante porosimetria a mercurio e analisi termo gravimetrica, sarà inserito in un prossimo report.

2.5 Analisi degli idrocarburi policiclici aromatici derivanti dalle prove sperimentali con caldaia a biomassa

Un altro punto previsto dall'accordo di collaborazione consisteva nell'esecuzione delle analisi di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) su campioni derivanti dalle prove sperimentali svolte da ENEA con caldaia a biomasse presso il Centro ENEA di Saluggia.

Le analisi sono state condotte su campioni di condensato e particolato solido forniti da ENEA su cartucce ad adsorbimento, su filtro e in forma liquida. Poiché le quantità necessarie all'analisi non erano sufficienti sui singoli substrati, in accordo con ENEA, questi sono stati accorpate per ciascuna prova in un unico campione e sono stati analizzati globalmente.

Le analisi sono state condotte su 10 campioni della seconda campagna di prove anziché 7 previsti; tali campioni sono stati conservati in freezer secondo le modalità indicate dalle normative specifiche e le analisi sono state effettuate seguendo il metodo EPA 3550 C 2007 + EPA 8270 D 2007.

I campioni analizzati sono relativi alle prove condotte elencate in tabella 4.

Tabella 4. Campioni su cui sono state effettuate le analisi di IPA

prova	filtro	% cat	T forno	T filtro	porosità
1A	nuovo	20	150	168	originaria
5A	nuovo	20	390	460	maggiore
5B	usato	20	425	490	maggiore
6	nuovo	20	420	500	maggiore
7A	nuovo	20	150	170	originaria
7B	usato	20	450	530	originaria
8	nuovo	20	450	535	originaria
9A	nuovo	20	150	170	maggiore
9B	usato	20	450	540	maggiore
10	nuovo	20	150	170	originaria

Nel grafico di Figura 24 si riporta l'andamento degli IPA totali rilevati in ciascuna prova.

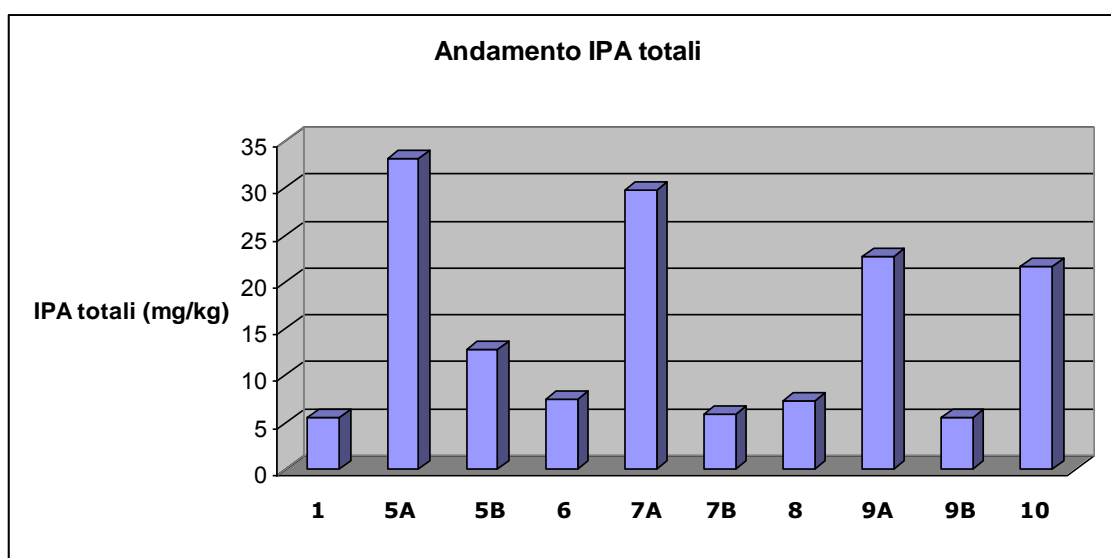


Figura 24. Andamento IPA totali rilevati nelle singole prove

In Tabella 5 si riportano i dettagli degli IPA rilevati in ciascuna prova, mentre nel grafico di Figura 25 si riportano solo le specie principali rilevate nelle singole prove.

Tabella 5. Specie IPA rilevate nelle singole prove

IPA	U.M.	Prova 1	Prova 5A	Prova 5B	Prova 6	Prova 7A
Naftalene	mg/kg	2,74±0,60	11,8±2,9	0,79±0,18	5,6±1,4	7,7±1,9
Acenaftilene	mg/kg	1,41±0,32	8,3±2,0	2,04±0,45	0,105±0,067	10,1±2,4
Acetnaftene	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,189±0,075
Fluorene	mg/kg	<0,1	0,71±0,17	<0,1	<0,1	0,73±0,17
Fenantrene	mg/kg	0,91±0,23	6,3±1,5	6,5±1,5	0,90±0,23	7,6±1,8
Antracene	mg/kg	0,115±0,069	0,88±0,22	0,38±0,11		1,01±0,26
Fluorantene	mg/kg	0,186±0,079	1,54±0,42	1,84±0,89	0,62±0,18	1,39±0,38
Pirene	mg/kg	0,190±0,079	1,40±0,38	1,31±0,35	0,34±0,11	1,14±0,31
Benzo(a)antracene	mg/kg	<0,1	0,203±0,085	<0,1	<0,1	<0,1
Crisene	mg/kg	<0,1	0,292±0,094	<0,1	<0,1	<0,1
Benzo(b)fluorantene	mg/kg	<0,1	0,259±0,09	<0,1	<0,1	<0,1
Benzo(k)fluorantene	mg/kg	<0,1	0,113±0,069	<0,1	<0,1	<0,1
Benzo(j)fluorantene	mg/kg	<0,1	0,167±0,078	<0,1	<0,1	<0,1
Benzo(e)pirene	mg/kg	<0,1	0,243±0,089	<0,1	<0,1	<0,1
Benzo(a)pirene	mg/kg	<0,1	0,266±0,094	<0,1	<0,1	<0,1
Indeno(1,2,3-cd)pirene	mg/kg	<0,1	0,259±0,09	<0,1	<0,1	<0,1
Dibenzo-(a,h)-antracene	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Benzo(g,h,i)perilene	mg/kg	<0,1	0,41±0,13	<0,1	<0,1	<0,1
Dibenzo(a,l)pirene	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dibenzo(a,e)pirene	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dibenzo(a,i)pirene	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dibenzo(a,h)pirene	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
IPA totali	mg/kg	5,551±1,377	33,142±8,409	12,86±3,48	7,565±1,987	29,859±7,295

Segue Tabella 5. Specie IPA rilevate nelle singole prove

IPA	U.M.	Prova 7B	Prova 8	Prova 9A	Prova 9B	Prova 10
Naftalene	mg/kg	4,09±0,9	6,3±1,5	8,1±2,0	4,35±0,95	7,3±1,8
Acenaftilene	mg/kg	0,110±0,68	<0,1	7,1±1,7	<0,1	7,0±1,7
Acetnaftene	mg/kg	<0,1	<0,1	0,125±0,069	<0,1	0,115±0,068
Fluorene	mg/kg	<0,1	<0,1	0,46±0,12	<0,1	0,52±0,13
Fenantrene	mg/kg	0,82±0,21	0,72±0,19	4,2±1,1	0,75±0,19	4,5±1,1
Antracene	mg/kg	<0,1	<0,1	0,58±0,15	<0,1	0,61±0,17
Fluorantene	mg/kg	0,44±0,13	0,180±0,078	1,14±0,31	0,271±0,095	0,89±0,25
Pirene	mg/kg	0,39±0,12	0,140±0,072	1,09±0,30	0,239±0,089	0,76±0,21
Benzo(a)antracene	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Crisene	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Benzo(b)fluorantene	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Benzo(k)fluorantene	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Benzo(j)fluorantene	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Benzo(e)pirene	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Benzo(a)pirene	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Indeno(1,2,3-cd)pirene	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dibenzo-(a,h)-antracene	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Benzo(g,h,i)perilene	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dibenzo(a,l)pirene	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dibenzo(a,e)pirene	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dibenzo(a,i)pirene	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dibenzo(a,h)pirene	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
IPA totali	mg/kg	5,85±2,04	7,34±1,84	22,795±5,749	5,61±1,324	21,695±5,428

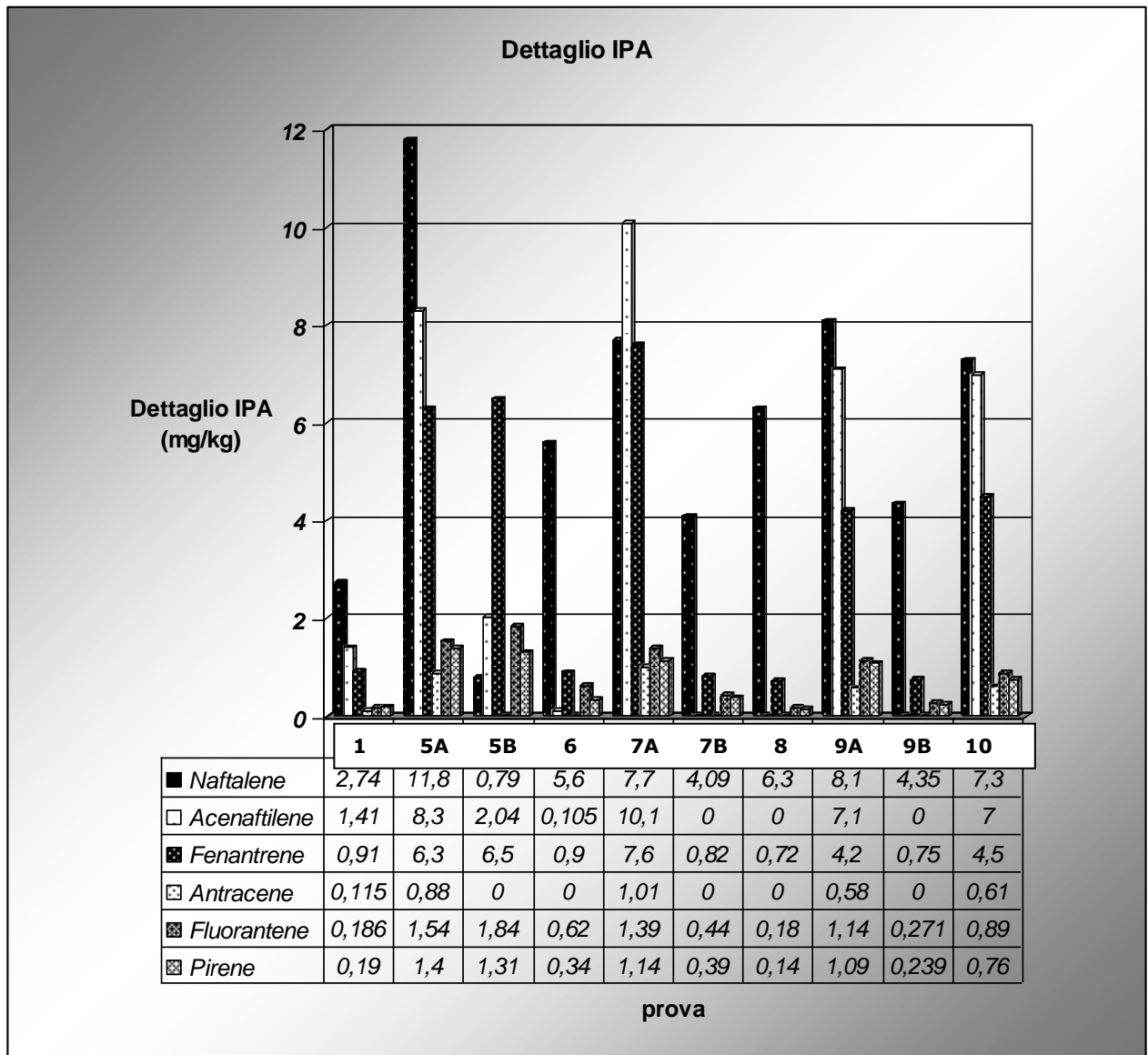


Figura25. Dettaglio specie IPA riscontrate in percentuale maggiore nelle singole prove

In generale si è visto che i campioni ottenuti da prove con filtro nuovo e temperature più basse del filtro presentavano valori più elevati di IPA totali, mentre con filtro usato e temperature più elevate dello stesso la percentuale si abbassava drasticamente. I risultati ottenuti sono in fase di discussione con ENEA che ha effettuato le prove in caldaia.

3 Conclusioni

A conclusione di questo rapporto redatto al termine delle attività svolte da FN nell'ambito dell'Accordo di collaborazione con ENEA, relativamente all'obiettivo B di tale accordo ("Caratterizzazione sistemi ceramici per la rimozione del particolato e del CO"), si può affermare che:

- è stata effettuata la caratterizzazione di campioni di filtri ceramici forniti da UniSA prima del loro impiego in caldaia; si tratta di quattro campioni di filtro in carburo di silicio non catalitico trattati da UniSA in bagno acido per tempi diversi al fine di aumentarne il diametro medio dei pori. Sui campioni sono state effettuate l'analisi morfologica al microscopio elettronico a scansione e la microanalisi mediante microsonda. Per ciascun campione sono state analizzate tre zone differenti a quattro ingrandimenti ciascuna (35x, 250x, 500x e 2500x) e sono state effettuate le relative analisi EDS, riscontrando la presenza oltre al Si di F, Fe, O e Al; le immagini morfologiche prese sulla superficie dei canali dei filtri non presentano variazioni di rilievo le une dalle altre.
- è stato predisposto e concordato con ENEA il piano di taglio per ricavare i provini da filtri (in materiale ceramico attivato con catalizzatori) impiegati da ENEA in due campagne di prova in caldaia a biomasse; da ciascun filtro sono state ricavate, mediante taglio con filo diamantato (viste le caratteristiche di estrema durezza e fragilità del materiale), due sezioni da cui ricavare i provini da sottoporre ad analisi: una più esterna, ad una estremità del filtro, l'altra posta in zona centrale, in modo da verificare eventuali differenze lungo l'asse del filtro stesso.
- Sono state effettuate analisi di caratterizzazione fisico-strutturale sui provini così ottenuti; in particolare sono state condotte analisi al microscopio elettronico a scansione e di microanalisi mediante sonda apposita al fine di verificare la morfologia delle sezioni in indagine post-test e la presenza di eventuali elementi anomali. Per ciascuna sezione sono state analizzate tre zone differenti prese a quattro ingrandimenti diversi (35x, 250/350x, 500x, 2500/3000x) ed effettuate le analisi EDS relative, con campo esteso a 250x/300x. Le analisi sono state eseguite prevalentemente con elettroni secondari.
- La microanalisi non ha riscontrato elementi diversi rispetto a quelli attesi.
- Particolare difficoltà si è incontrata nell'effettuazione delle analisi di area superficiale specifica secondo il metodo BET: si sono ottenuti solo alcuni risultati attendibili che mostrano valori molto bassi della caratteristica in oggetto (da 0,5 a 1,6 m²/g).
- Sono state effettuate analisi di idrocarburi policiclici aromatici su campioni derivati dalle prove sperimentali svolte da ENEA con caldaia a biomasse presso il Centro ENEA di Saluggia. Le analisi sono state condotte seguendo il metodo EPA 3550 C 2007 + EPA 8270 D 2007 su dieci campioni conservati in freezer secondo le modalità indicate dalle normative specifiche. In generale, si è visto che i campioni ottenuti da prove con filtro nuovo e temperature più basse del filtro presentavano valori più elevati di IPA totali, mentre con filtro usato e temperature più elevate dello stesso la percentuale si abbassava drasticamente. I risultati ottenuti sono oggetto di discussione con ENEA che ha effettuato le prove in caldaia.

4 Abbreviazioni ed acronimi

BET = Brunauer – Emmet – Teller metodo per la determinazione dell'area superficiale specifica

EDS = Energy Dispersive Spectroscopy

IPA = Idrocarburi Policiclici Aromatici

SEM = Scanning Electron Microscopy

UniSA = Università di Salerno (Dipartimento di Ingegneria industriale)

Appendice: Curriculum gruppo di lavoro

Fassina Sara

La Dottoressa Fassina si è laureata in Scienze Naturali presso l'Università degli Studi di Torino ed è dipendente di FN SpA dal 2011 in qualità di Ricercatore-Tecnologo nell'ambito biomasse e analisi chimico-fisiche di caratterizzazione dei materiali.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto analisi di laboratorio.

Ferrari Elena

L'Ing. Elena Ferrari ha conseguito la laurea specialistica in ingegneria Chimica (indirizzo Sicurezza e Ambiente) presso l'Università degli Studi di Genova nel 2007 e lavora per la FN spA dal 2010. Attualmente ricopre la posizione di Ricercatore Senior in qualità di responsabile dei laboratori.

All'interno dello specifico Contratto ENEA –FN ha svolto attività sperimentali legate alla caratterizzazione dei materiali.

Ghisolfi Enrica

La Dottoressa Ghisolfi ha conseguito la Laurea in Fisica presso l'Università degli Studi di Pavia nel 1992 e lavora per la FN spa dal 1993. Attualmente ricopre la posizione di Ricercatore Senior in qualità di Responsabile del coordinamento delle attività scientifiche di FN.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di responsabile scientifico del contratto con ENEA e delle attività sperimentali.

Mirabelli Fabrizio

Il Signor Mirabelli ha conseguito il Diploma di Maturità di Tecnico Commerciale e lavora presso la FN spa dal 2001 occupandosi di attività in qualità di Tecnico di Processo e di Laboratorio.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto attività di caratterizzazione.

Pin Francesca Romana

La Dottoressa Pin è laureata in Chimica presso l'Università degli Studi di Genova e possiede un Master in Gestione di Impresa, assunta presso FN spa dal 2002 occupa oggi la posizione di Ricercatore Senior e di Tecnico di laboratorio chimico-fisico.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto attività di analisi di laboratorio.

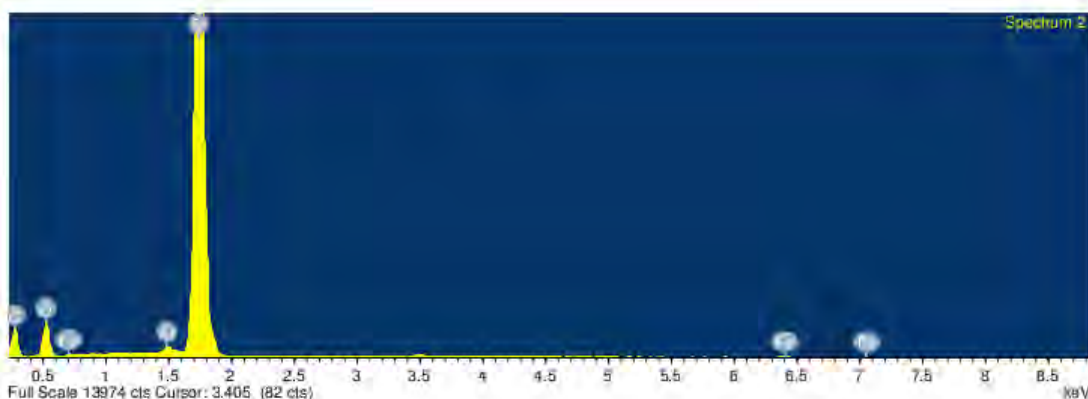
Porotto Germano

Il Signor Porotto ha conseguito il titolo di Attrezzista Meccanico presso l'Istituto Professionale INAPLI di Novi Ligure (AL) ed è dipendente della FN spa dal 1978 come Operatore di Produzione nel campo nucleare. Attualmente ricopre il ruolo di Responsabile della Manutenzione.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto attività di supporto.

ALLEGATO 1. Selezione di spettri analisi EDS su campioni di filtro derivanti dalla prima campagna di prova in caldaia a biomasse

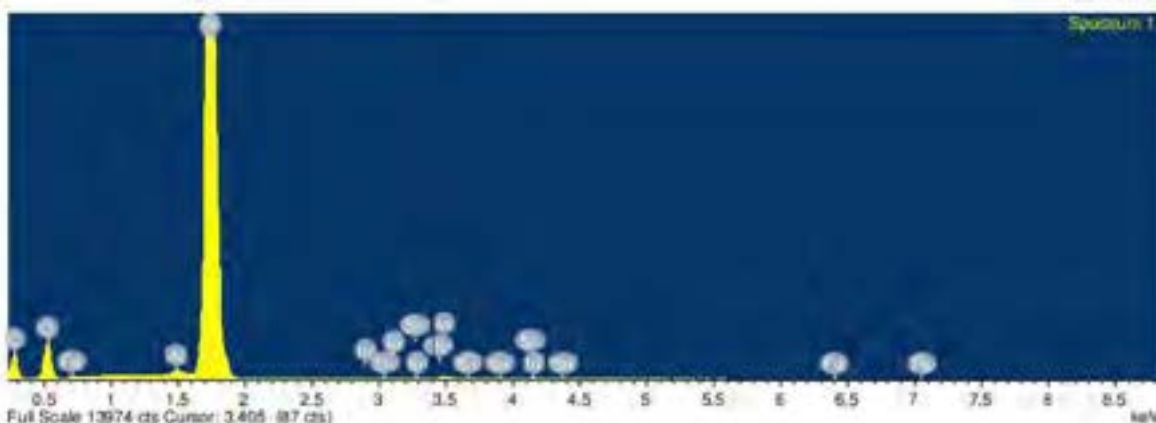
Campione 1-1



Spectrum processing :
 Peak possibly omitted : 3.495 keV
 Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 3

Standard :
 O ossidiana 9-set-2013 04:02 PM
 Al albite 25-lug-2014 03:19 PM
 Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
 Fe fe2o3 25-lug-2014 02:07 PM

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	7.90	0.7260	23.07	0.34	34.59
Al K	0.44	1.2134	0.77	0.06	0.69
Si K	42.26	1.1880	75.38	0.36	64.38
Fe K	0.33	0.8905	0.78	0.17	0.34
Totals			100.00		

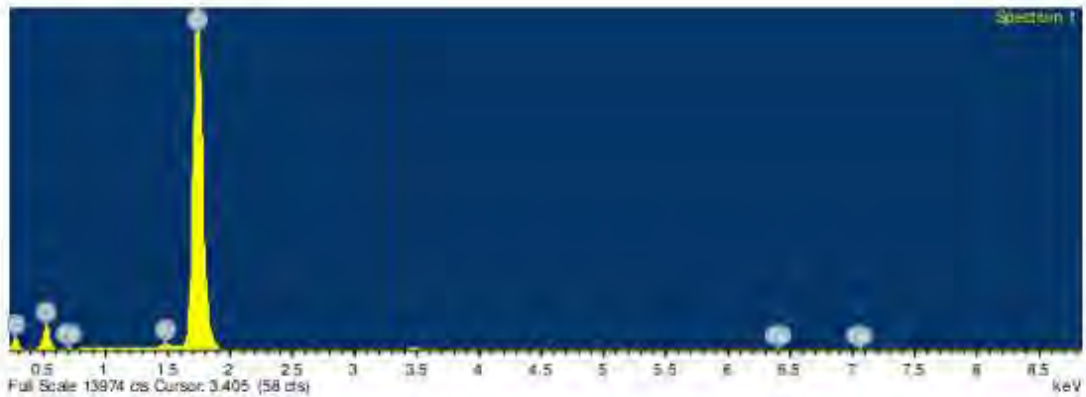


Spectrum processing :
 No peaks omitted
 Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 3

Standard :
 O ossidiana 9-set-2013 04:02 PM
 Al albite 25-lug-2014 03:19 PM
 Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
 Fe fe2o3 25-lug-2014 02:07 PM
 In InAs 1-gio-1989 12:00 AM
 Sn SnO 25-feb-2008 10:45 AM

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	7.92	0.6896	22.54	0.34	34.33
Al K	0.29	1.2028	0.48	0.05	0.43
Si K	44.37	1.1870	74.46	0.40	64.60
Fe K	0.23	0.8945	0.52	0.15	0.23
In L	0.30	0.7566	0.79	0.18	0.17
Sn L	0.45	0.7445	1.21	0.21	0.25
Totals			100.00		

Campione 1-2

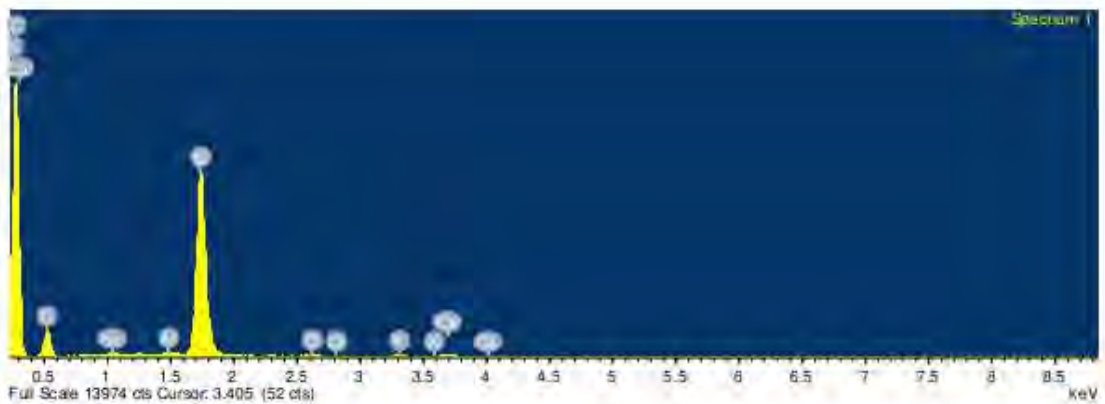


Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 5.486 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
O ossidiana 9-set-2013 04:02 PM
Al albite 25-lug-2014 03:19 PM
Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
Fe fe2o3 25-lug-2014 02:07 PM

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	5.38	0.7252	22.99	0.40	34.50
Al K	0.21	1.2137	0.54	0.06	0.48
Si K	29.09	1.1906	75.65	0.43	64.66
Fe K	0.23	0.8906	0.82	0.20	0.35
Totals			100.00		



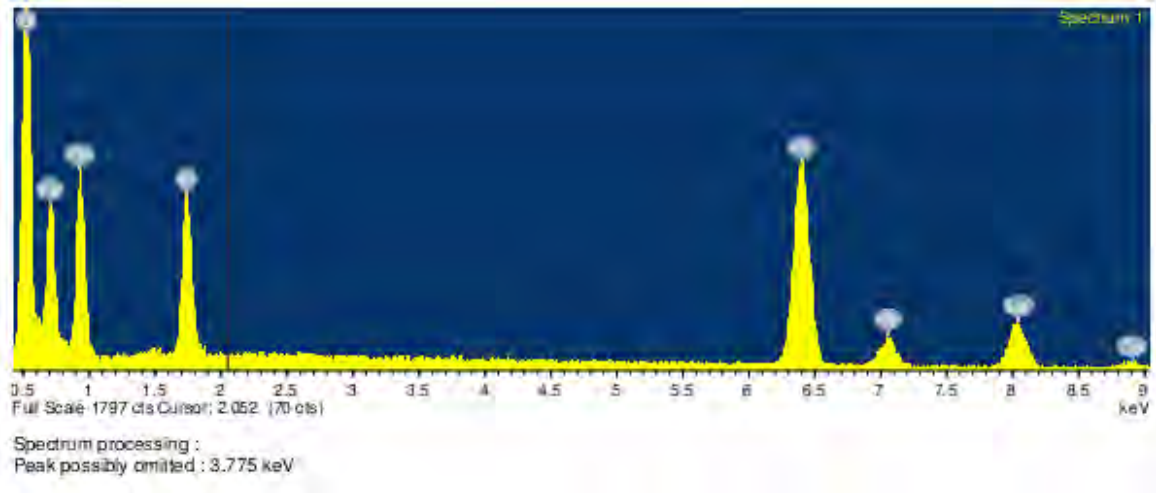
Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 6.430 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
O ossidiana 9-set-2013 04:02 PM
Na albite 25-lug-2014 02:22 PM
Al albite 25-lug-2014 03:19 PM
Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
Cl Tugtupite 25-lug-2014 03:41 PM
K sandine 25-lug-2014 02:32 PM
Ca diopside 25-lug-2014 03:02 PM

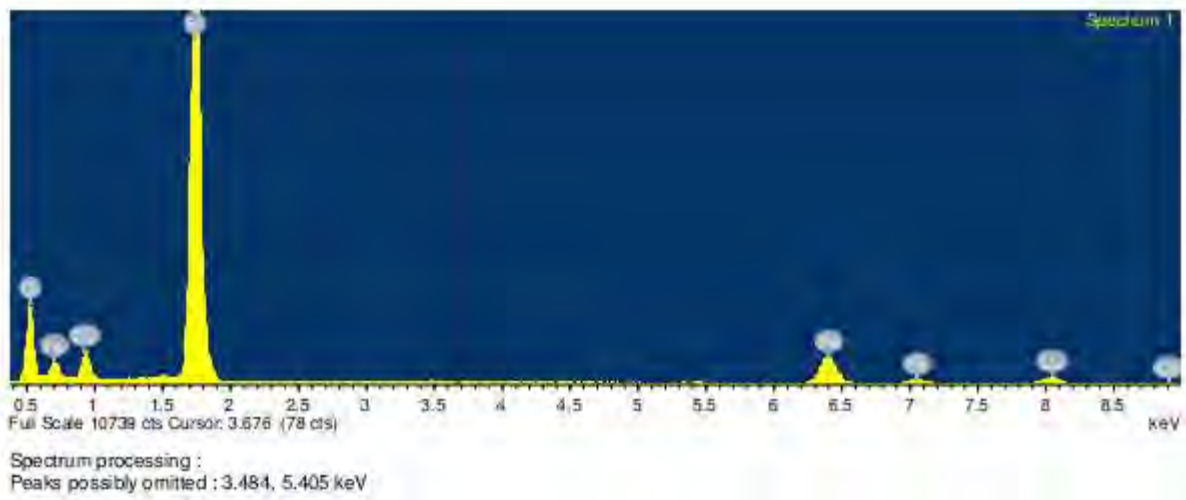
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	5.86	0.7879	35.74	0.52	49.66
Na K	0.14	1.0597	0.65	0.11	0.63
Al K	0.12	1.1305	0.50	0.09	0.41
Si K	14.27	1.1403	60.16	0.52	47.61
Cl K	0.12	0.9227	0.64	0.13	0.40
K K	0.18	0.9584	0.89	0.15	0.51
Ca K	0.28	0.9600	1.41	0.16	0.78

Campione 2-1



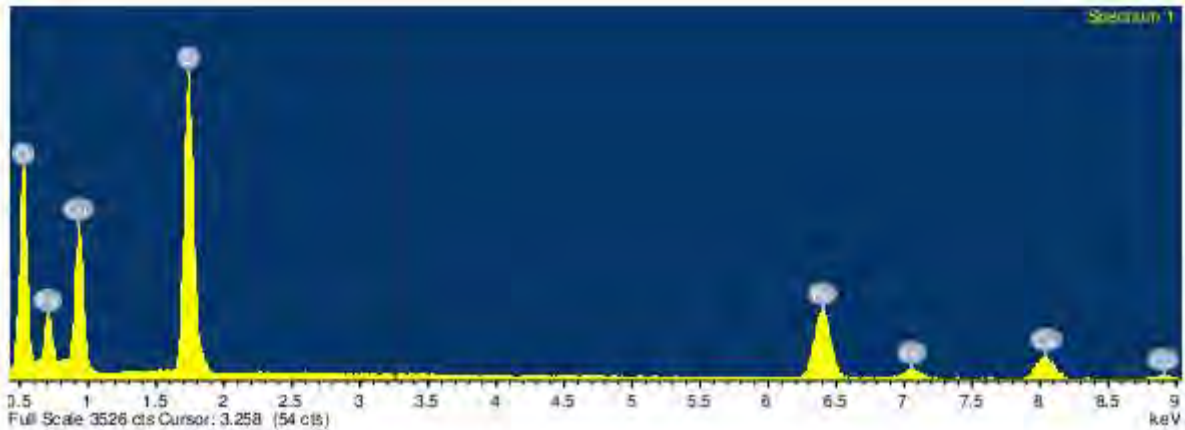
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	14.85	1.4184	25.62	0.34	54.21
Si K	1.58	0.8383	4.62	0.11	5.57
Fe K	17.22	1.0108	41.70	0.45	25.28
Cu L	3.99	0.3485	28.05	0.51	14.94
Totals			100.00		

Campione 2-2



Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	12.99	0.9697	22.02	0.28	39.20
Si K	26.25	0.9984	43.23	0.28	43.84
Fe K	12.89	0.9481	22.35	0.30	11.40
Cu L	3.39	0.4488	12.41	0.32	5.56
Totals			100.00		

Campione 3-1



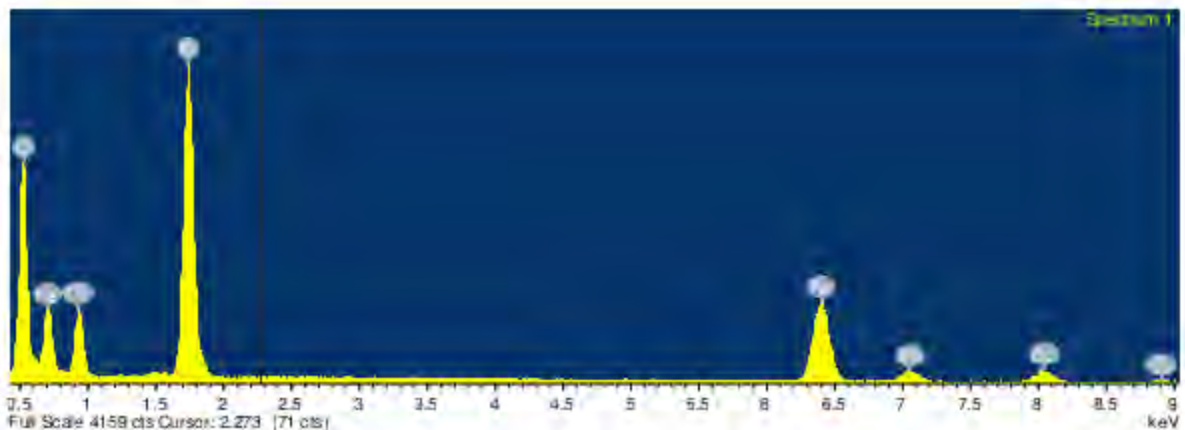
Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 4

Standard :
O ossidiana 9-set-2013 04:02 PM
Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
Fe fe2o3 25-lug-2014 02:07 PM
Cu Cu 28-ago-2012 12:08 PM

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	46.83	1.2286	23.35	0.33	48.05
Si K	22.19	0.8627	15.76	0.20	18.47
Fe K	43.98	0.9978	27.00	0.39	15.92
Cu L	24.03	0.4342	33.89	0.46	17.56
Totals			100.00		

Campione 3-2



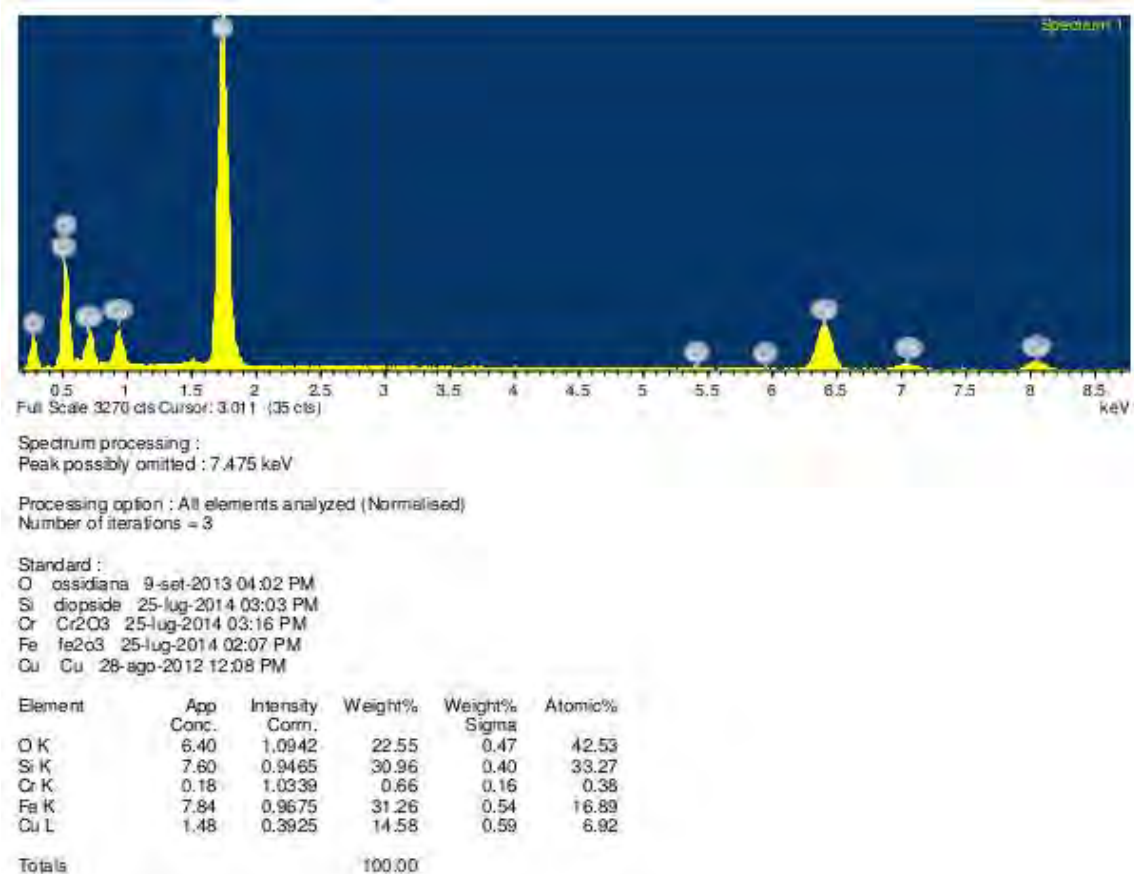
Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 4

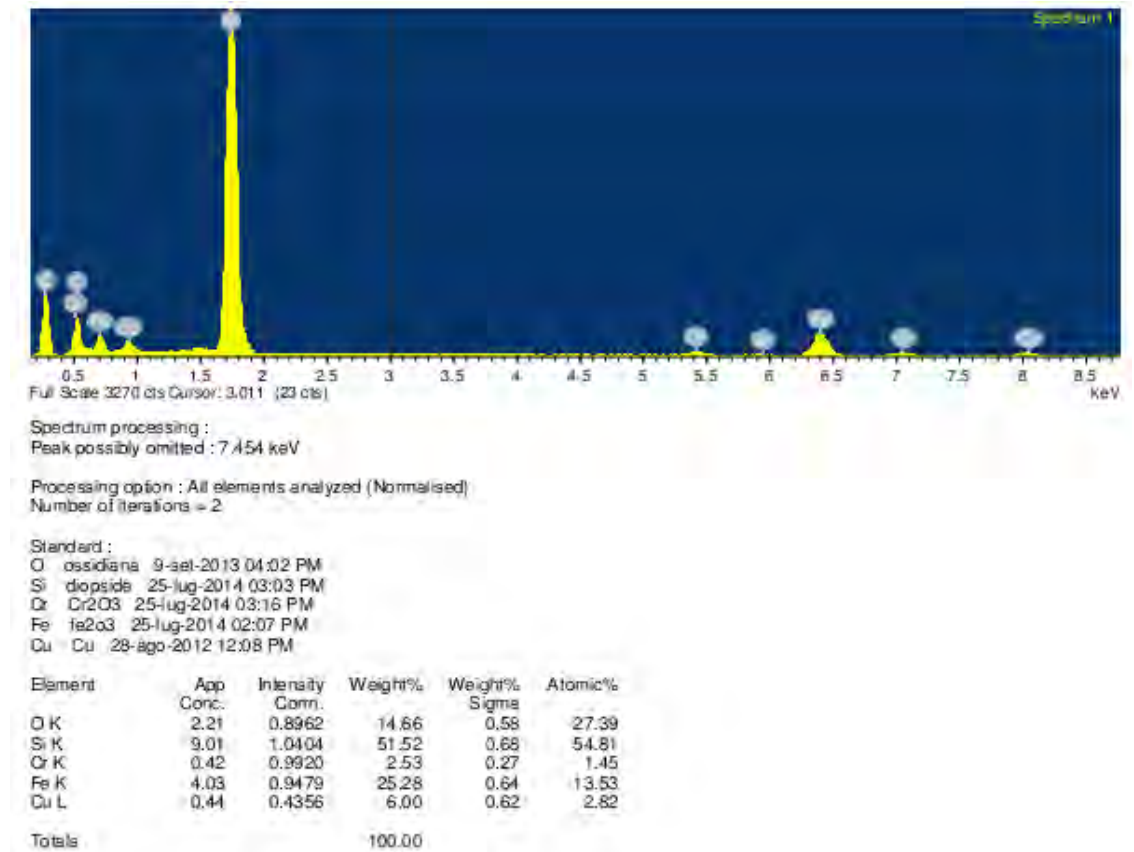
Standard :
O ossidiana 9-set-2013 04:02 PM
Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
Fe fe2o3 25-lug-2014 02:07 PM
Cu Cu 28-ago-2012 12:08 PM

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	55.42	1.2520	26.42	0.34	50.92
Si K	26.87	0.8935	17.95	0.21	19.71
Fe K	58.37	0.9825	35.46	0.41	19.58
Cu L	12.44	0.3681	20.17	0.46	9.79
Totals			100.00		

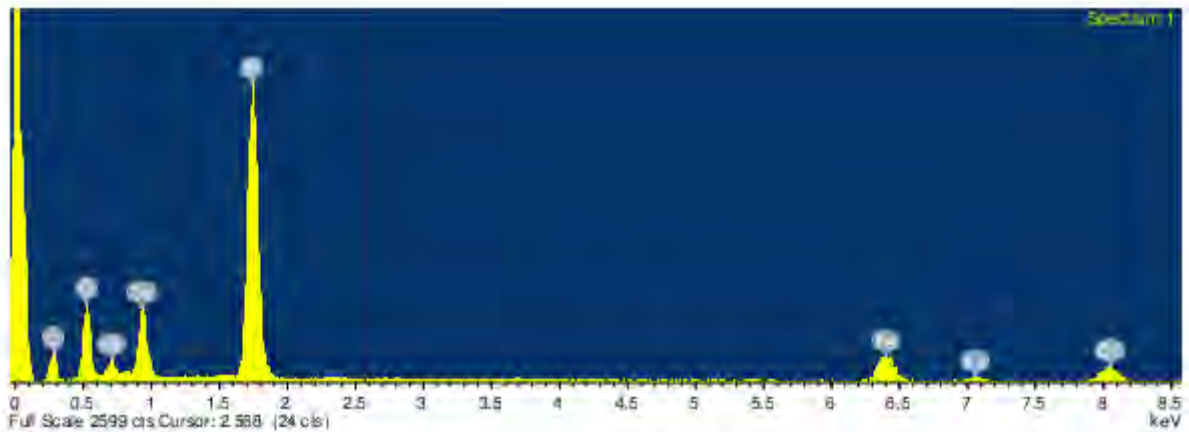
Campione 4-1



Campione 4-2



Campione 5-1



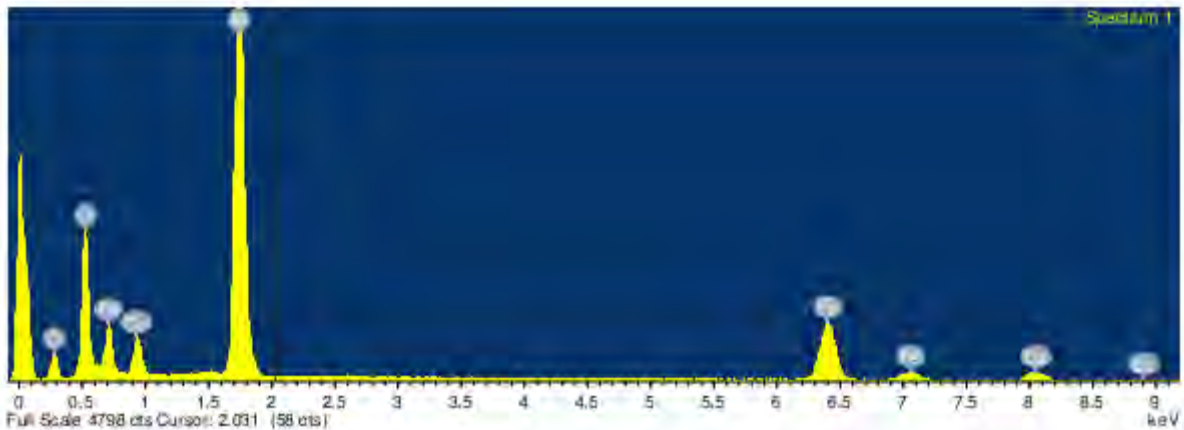
Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 2.325 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
O ossidiana 9-set-2013 04:02 PM
Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
Fe fe2o3 25-lug-2014 02:07 PM
Cu Cu 28-ago-2012 12:08 PM

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	3.59	1.0607	20.35	0.54	40.05
Si K	4.65	0.9184	30.43	0.48	34.12
Fe K	3.43	0.9750	21.06	0.61	11.88
Cu L	2.25	0.4801	28.16	0.74	13.96
Totals			100.00		

Campione 5-2



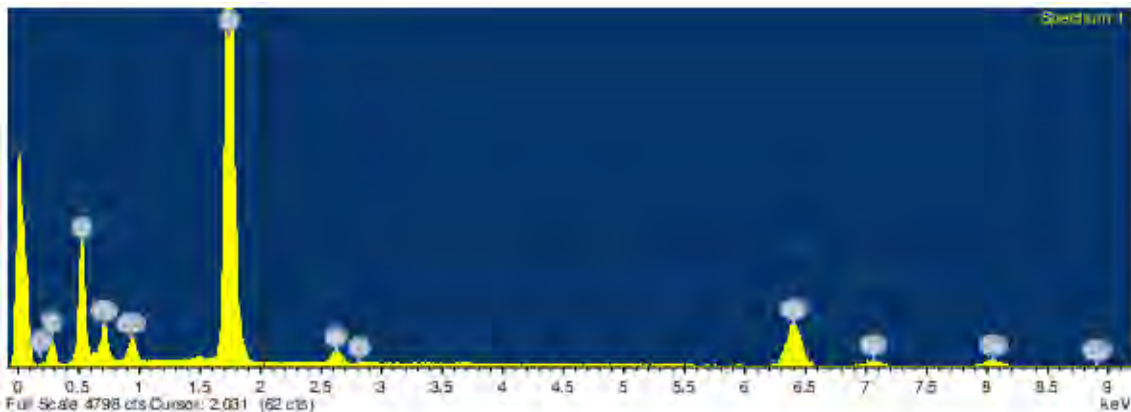
Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 5.435 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
O ossidiana 9-set-2013 04:02 PM
Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
Fe fe2o3 25-lug-2014 02:07 PM
Cu Cu 28-ago-2012 12:08 PM

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	12.68	1.1127	24.58	0.34	45.38
Si K	13.08	0.9451	29.88	0.28	31.42
Fe K	14.14	0.9648	31.62	0.40	16.72
Cu L	2.50	0.3872	13.92	0.43	6.47
Totals			100.00		

Campione 6-1



Spectrum processing :
No peaks omitted

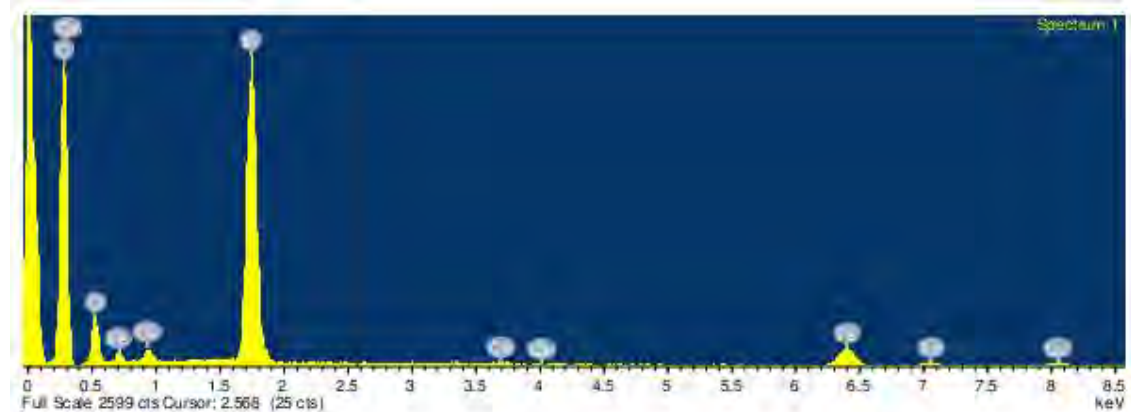
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
O ossidiana 9-set-2013 04:02 PM
Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
Cl Tugtupite 25-lug-2014 03:41 PM
Fe fe2o3 25-lug-2014 02:07 PM
Cu Cu 28-ago-2012 12:08 PM

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	11.17	1.0370	25.88	0.38	45.50
Si K	14.41	0.9821	35.41	0.33	35.32
Cl K	0.58	1.0053	1.40	0.09	1.11
Fe K	10.88	0.9492	27.66	0.42	13.88
Cu L	1.58	0.3995	9.55	0.42	4.21

Totals 100.00

Campione 6-2



Spectrum processing :
No peaks omitted

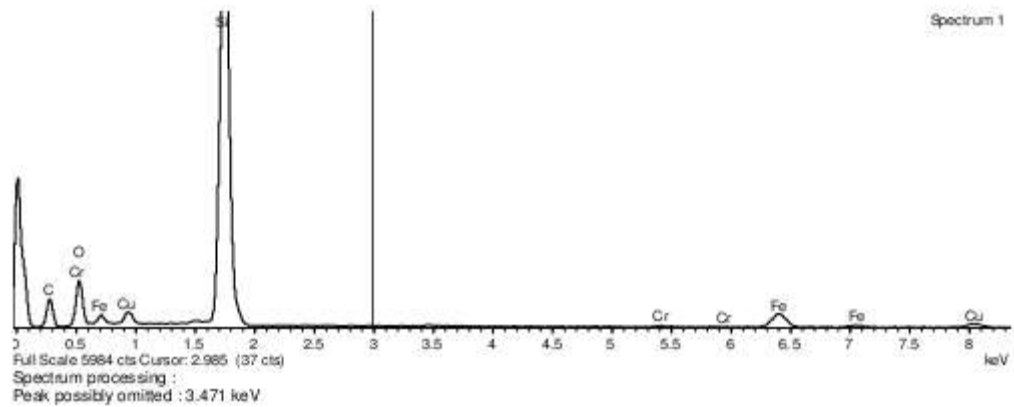
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 2

Standard :
O ossidiana 9-set-2013 04:02 PM
Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
Ca diopside 25-lug-2014 03:02 PM
Fe fe2o3 25-lug-2014 02:07 PM
Cu Cu 28-ago-2012 12:08 PM

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	2.31	0.9322	21.79	0.74	38.24
Si K	5.33	1.0199	45.88	0.79	45.87
Ca K	0.08	1.0295	0.65	0.19	0.45
Fe K	2.52	0.9421	23.52	0.80	11.83
Cu L	0.41	0.4366	8.16	0.85	3.61

Totals 100.00

Campione 7-1

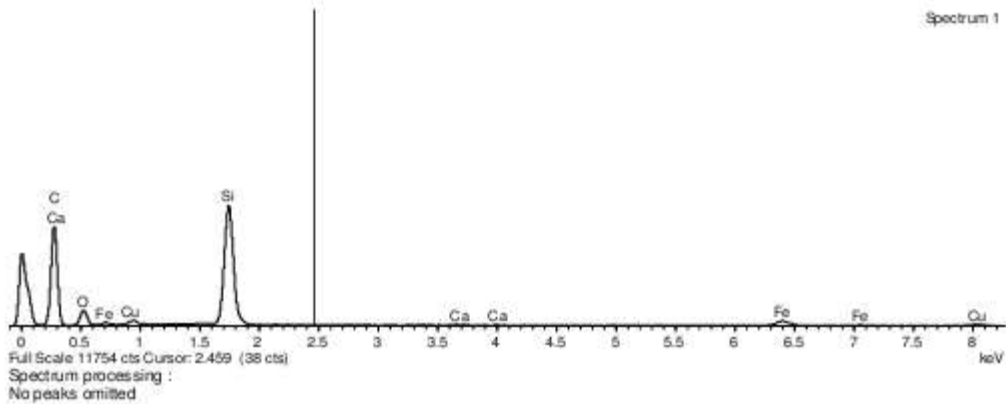


Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
O sio2 29-ago-2014 10:04 AM
Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
Cr Cr2O3 25-lug-2014 03:16 PM
Fe fe2o3 25-lug-2014 02:07 PM
Cu Cu 28-ago-2012 12:08 PM

Element	App Conc.	Intensity Conn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	3.54	0.7805	17.82	0.39	31.04
Si K	15.63	1.0681	57.54	0.49	57.09
Cr K	0.14	0.9596	0.59	0.16	0.31
Fe K	3.98	0.9326	16.79	0.43	8.38
Cu L	0.92	0.4970	7.26	0.42	3.18
Totals			100.00		

Campione 7-2



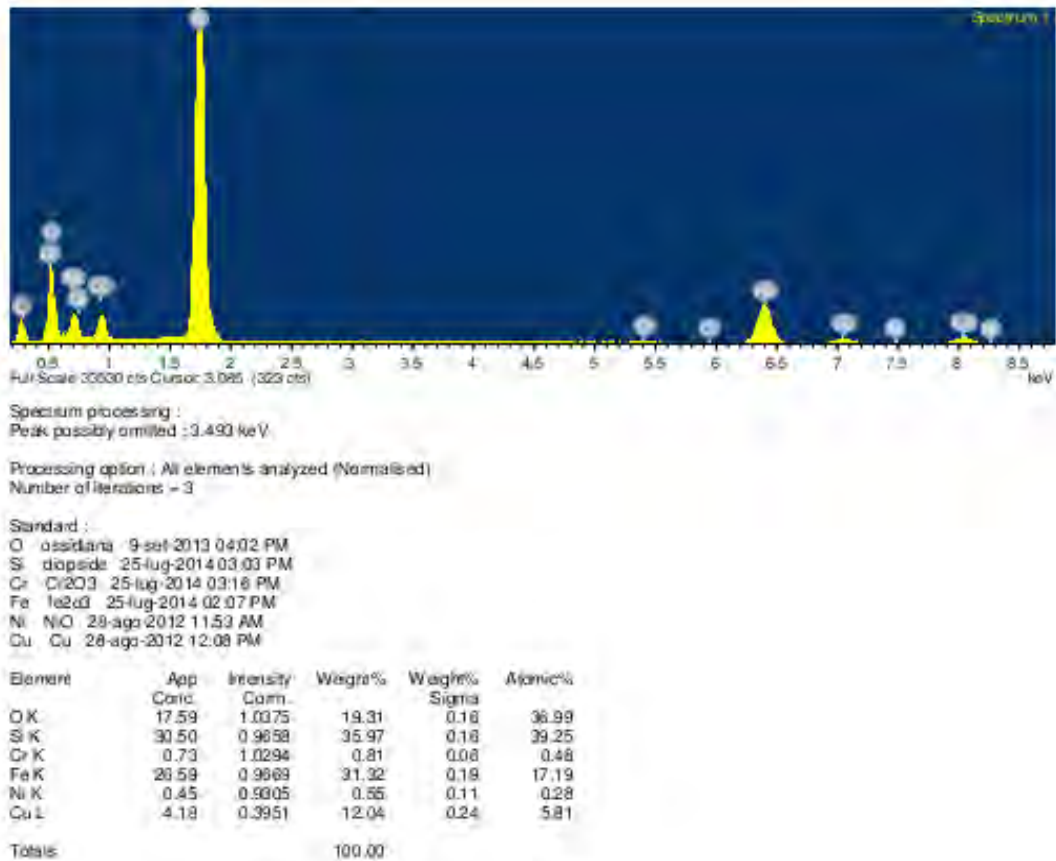
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 2

Standard :
O sio2 29-ago-2014 10:04 AM
Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
Ca diopside 25-lug-2014 03:02 PM
Fe fe2o3 25-lug-2014 02:07 PM
Cu Cu 28-ago-2012 12:08 PM

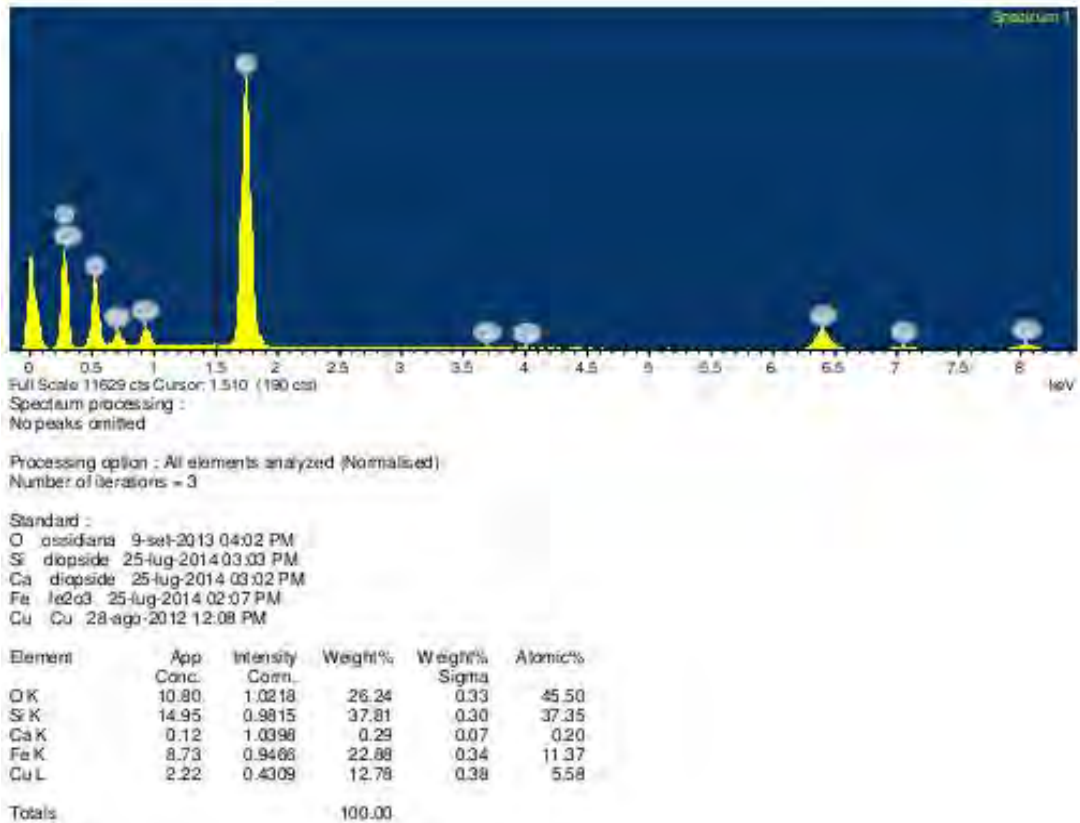
Element	App Conc.	Intensity Conn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	2.16	0.7923	18.79	0.51	32.99
Si K	8.15	1.0503	53.41	0.64	53.40
Ca K	0.10	1.0160	0.71	0.15	0.50
Fe K	2.56	0.9363	18.78	0.59	9.44
Cu L	0.58	0.4802	8.31	0.61	3.67
Totals			100.00		

ALLEGATO 2. Selezione di spettri analisi EDS su campioni di filtro derivanti dalla seconda campagna di prova in caldaia a biomasse

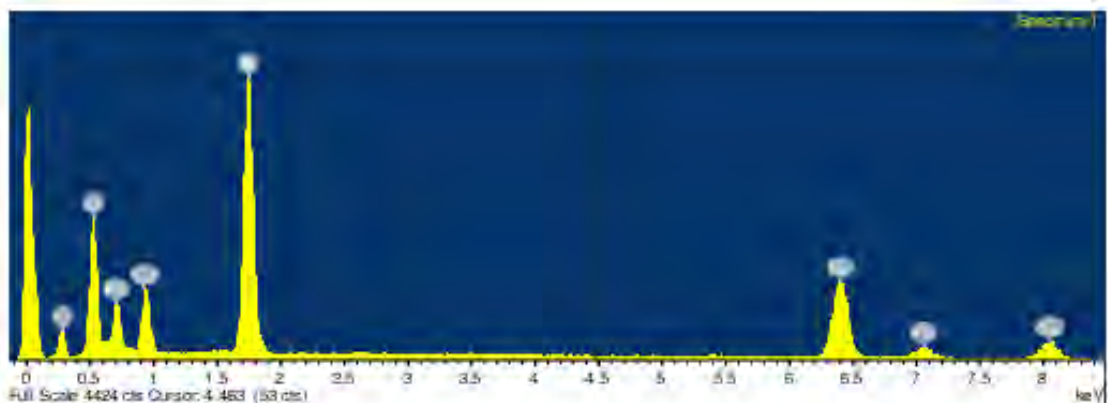
Campione 1-1



Campione 1-2



Campione 2-1



Full Scale: 4424 cts Cursor: 4.463 (53 cts)

Spectrum processing :
No peaks omitted

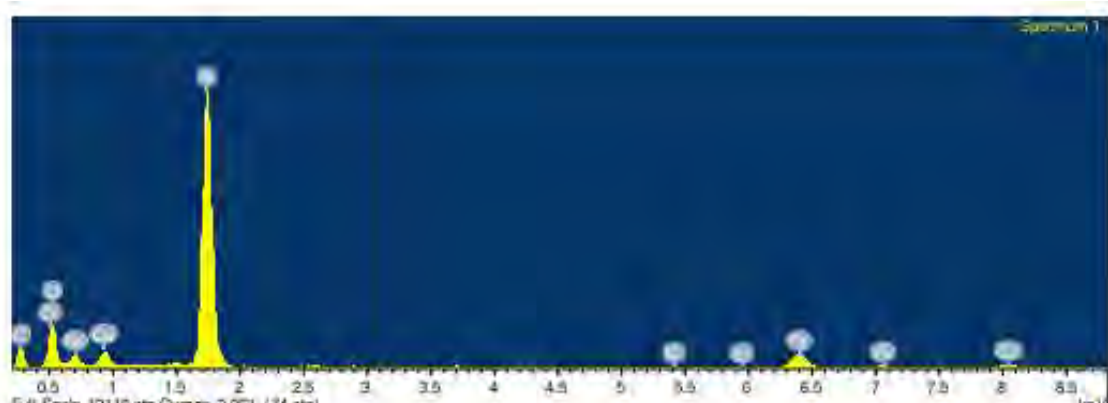
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
O ossidiana 9-set-2013 04:02 PM
Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
Fe Fe2O3 25-lug-2014 02:07 PM
Cu Cu 28-ago-2012 12:08 PM

Element	App. Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	18.41	1.2189	20.20	0.31	42.55
Si K	12.15	0.8851	18.34	0.21	22.01
Fe K	29.13	0.9986	38.96	0.42	23.51
Cu L	6.22	0.3692	22.51	0.47	11.94

Totals 100.00

Campione 2-2



Full Scale: 12118 cts Cursor: 3.061 (74 cts)

Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 3.680 keV

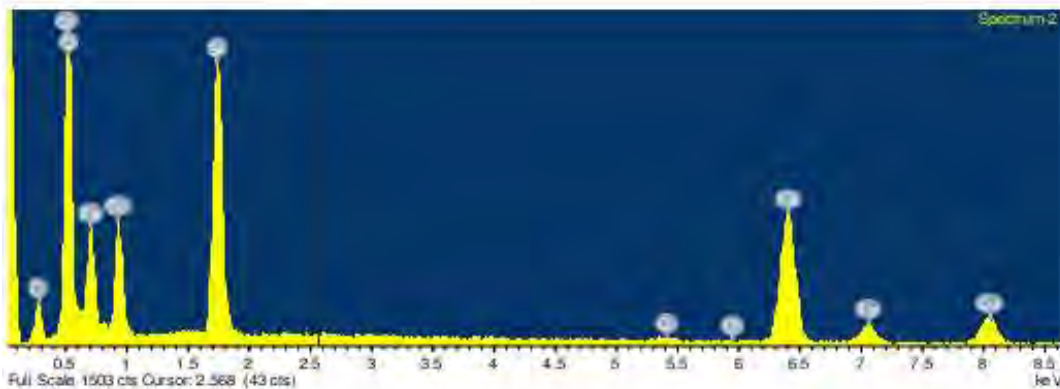
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
O ossidiana 9-set-2013 04:02 PM
Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
Cr Cr2O3 25-lug-2014 03:16 PM
Fe Fe2O3 25-lug-2014 02:07 PM
Cu Cu 28-ago-2012 12:08 PM

Element	App. Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	14.71	0.9435	21.92	0.37	38.42
Si K	33.54	1.0158	46.40	0.38	46.32
Cr K	0.40	0.9793	0.57	0.12	0.31
Fe K	13.59	0.9420	20.27	0.36	10.18
Cu L	3.54	0.4589	10.83	0.39	4.78

Totals 100.00

Campione 3-1



Full Scale: 1503 cts Cursor: 2.568 (43 cts)
Spectrum processing :
No peaks omitted

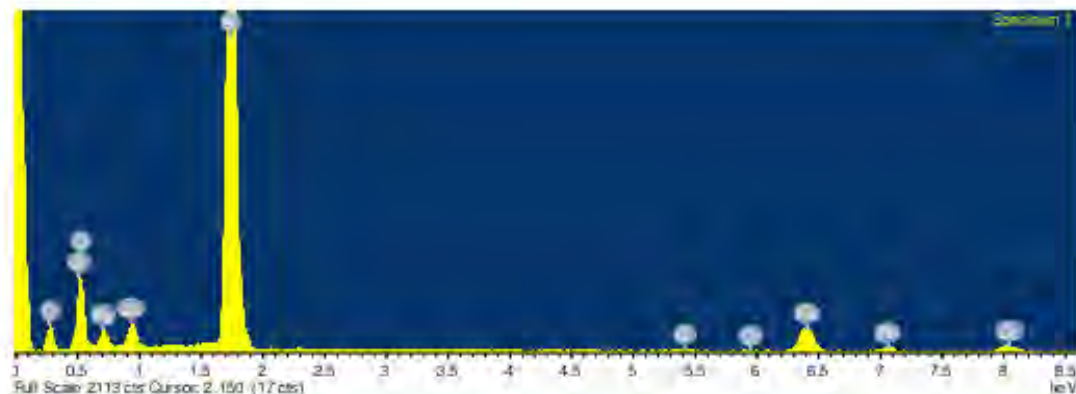
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
O ossidiana 9-set-2013 04:02 PM
Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
Cr Cr2O3 25-lug-2014 03:16 PM
Fe Fe2O3 25-lug-2014 02:07 PM
Cu Cu 28-ago-2012 12:08 PM

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	14.98	1.3291	25.47	0.46	51.76
Si K	4.34	0.8654	11.35	0.22	13.13
Cr K	0.22	1.0942	0.45	0.14	0.28
Fe K	17.10	0.9974	38.75	0.56	22.56
Cu L	3.79	0.3572	23.98	0.64	12.27

Totals 100.00

Campione 3-2



Full Scale: 2113 cts Cursor: 2.150 (17 cts)
Spectrum processing :
No peaks omitted

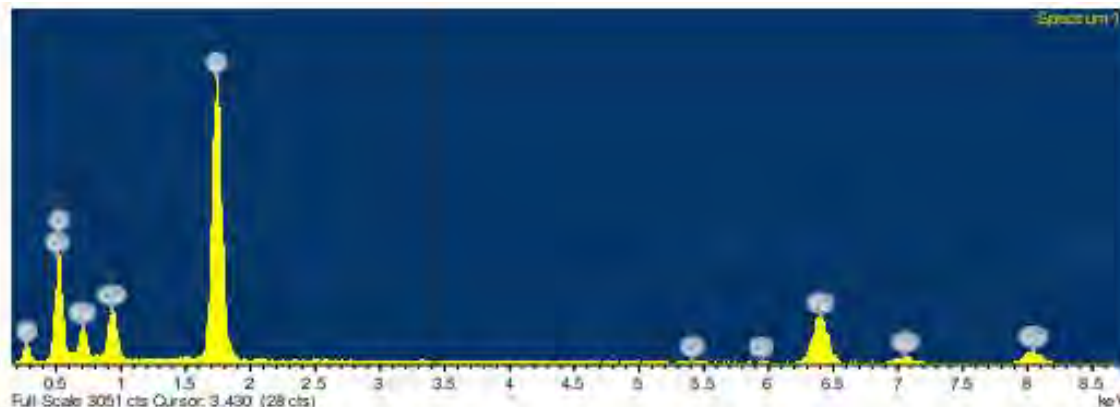
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 2

Standard :
O ossidiana 9-set-2013 04:02 PM
Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
Cr Cr2O3 25-lug-2014 03:16 PM
Fe Fe2O3 25-lug-2014 02:07 PM
Cu Cu 28-ago-2012 12:08 PM

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	4.71	0.9206	21.02	0.63	36.77
Si K	12.23	1.0286	48.86	0.66	48.69
Cr K	0.22	0.9737	0.94	0.22	0.51
Fe K	4.42	0.9393	19.34	0.62	8.69
Cu L	1.12	0.4665	9.84	0.63	4.34

Totals 100.00

Campione 4-1

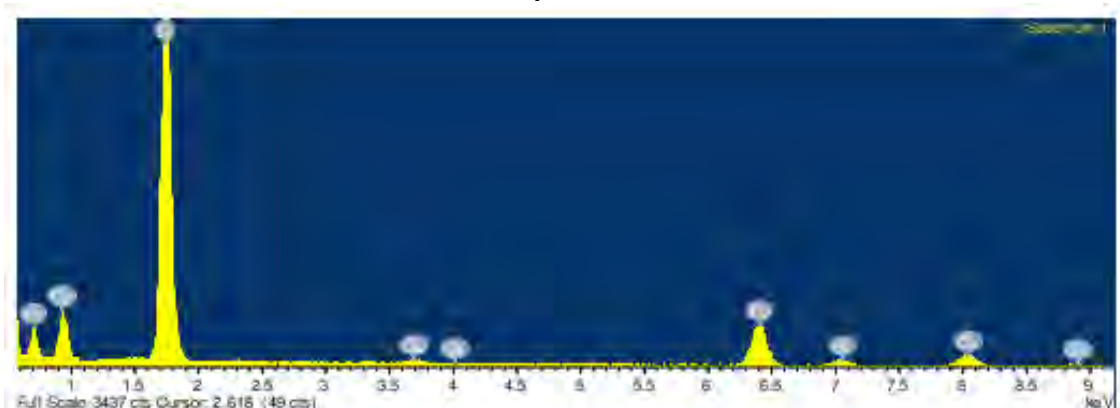


Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
O ossidiana 9-set-2013 04:02 PM
Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
Cr Cr2O3 25-lug-2014 03:16 PM
Fe Fe2O3 25-lug-2014 02:07 PM
Cu Cu 28-ago-2012 12:08 PM

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	9.35	1.1498	21.74	0.48	43.20
Si K	8.29	0.9096	24.39	0.36	27.61
Cr K	0.21	1.0522	0.54	0.16	0.33
Fe K	11.66	0.9829	31.75	0.56	18.07
Cu L	3.21	0.3987	21.57	0.64	10.79
Totals			100.00		

Campione 4-2

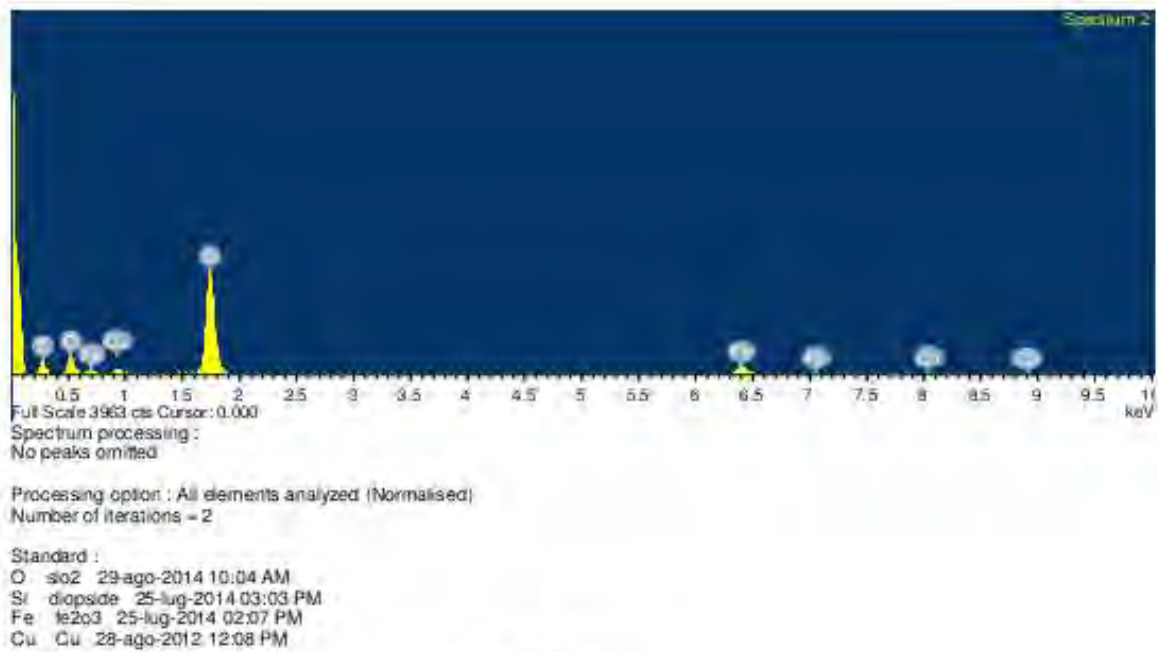


Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
O ossidiana 9-set-2013 04:02 PM
Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
Ca diopside 25-lug-2014 03:02 PM
Fe Fe2O3 25-lug-2014 02:07 PM
Cu Cu 28-ago-2012 12:08 PM

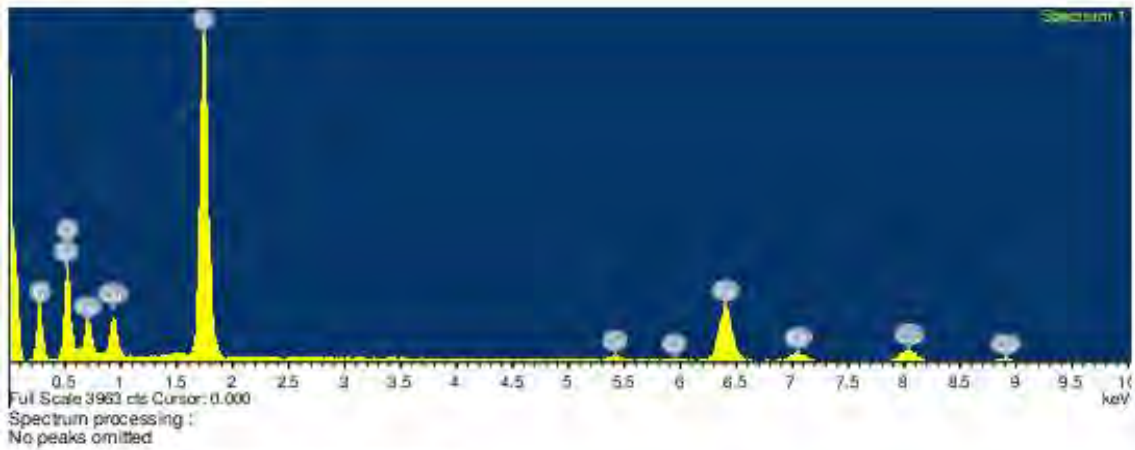
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	17.94	1.1330	31.14	0.43	53.53
Si K	13.24	0.9406	27.70	0.32	27.12
Ca K	0.21	1.0546	0.40	0.09	0.27
Fe K	11.61	0.9525	23.99	0.44	11.81
Cu L	3.52	0.4126	16.78	0.52	7.26
Totals			100.00		

Campione 5-1



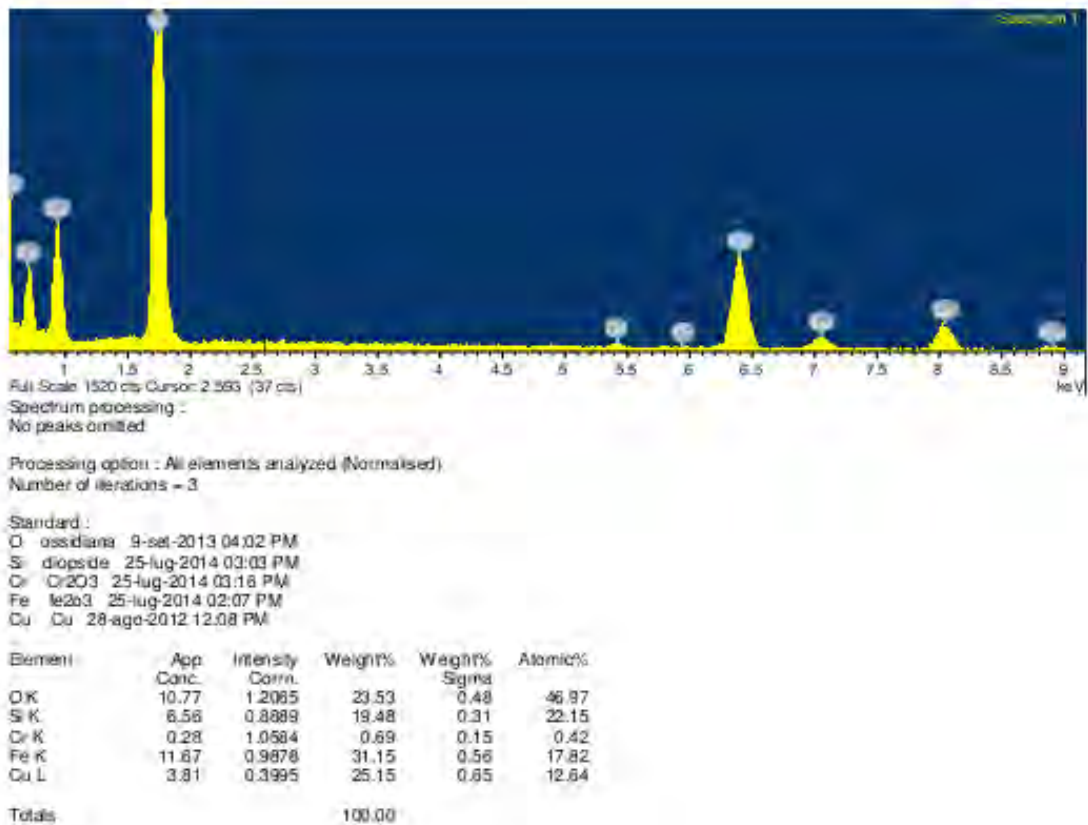
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	0.43	0.8877	19.17	0.85	35.32
Si K	1.09	0.9975	43.55	0.98	45.71
Fe K	0.63	0.9546	26.31	1.07	13.89
Cu L	0.12	0.4317	10.96	1.10	5.09
Totals			100.00		

Campione 5-2

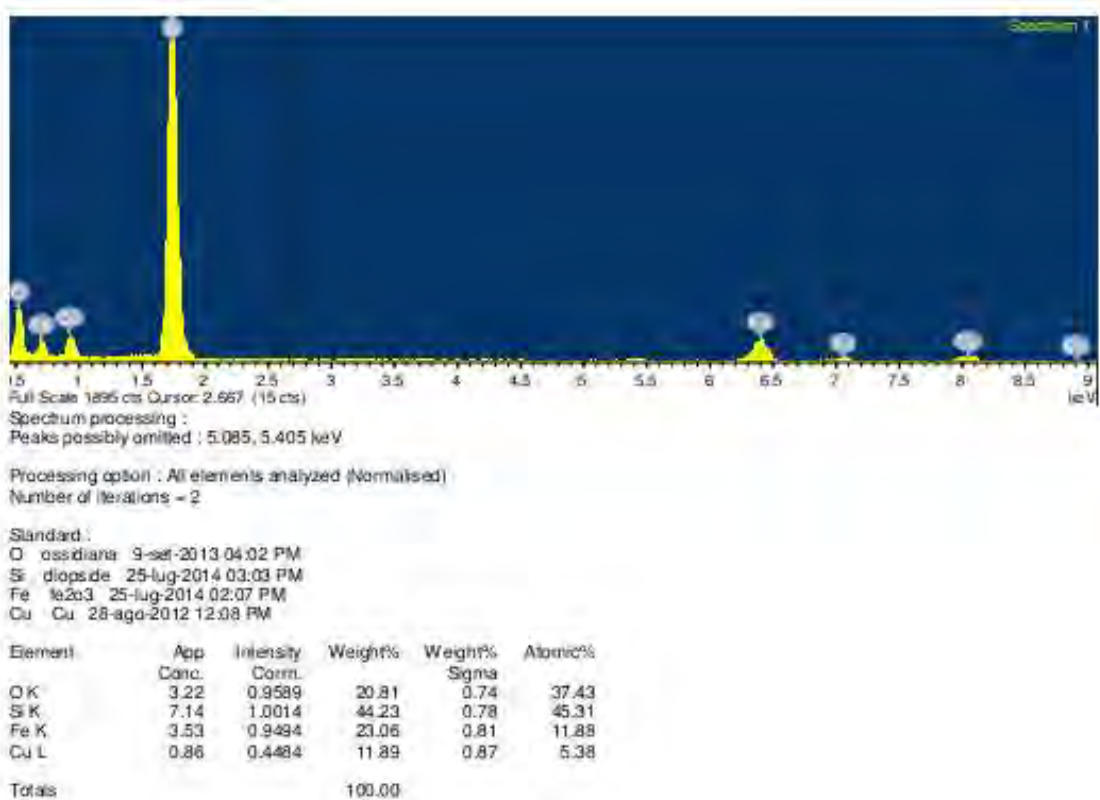


Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	2.15	1.0099	15.83	0.35	33.36
Si K	3.56	0.9258	28.60	0.35	34.32
Cr K	0.21	1.0640	1.46	0.17	0.95
Fe K	4.87	0.9885	36.58	0.51	22.08
Cu L	0.90	0.3821	17.53	0.57	9.30
Totals			100.00		

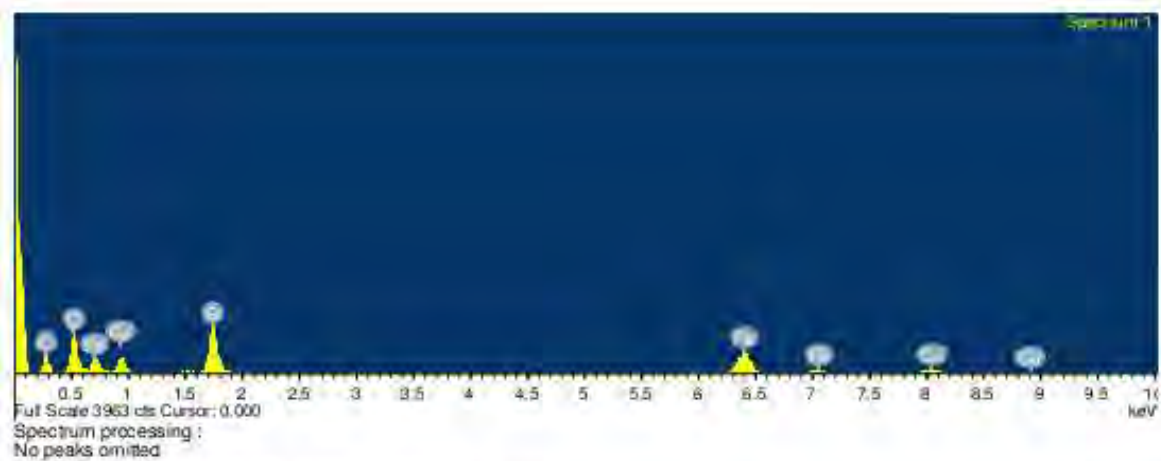
Campione 6-1



Campione 6-2



Campione 7-1



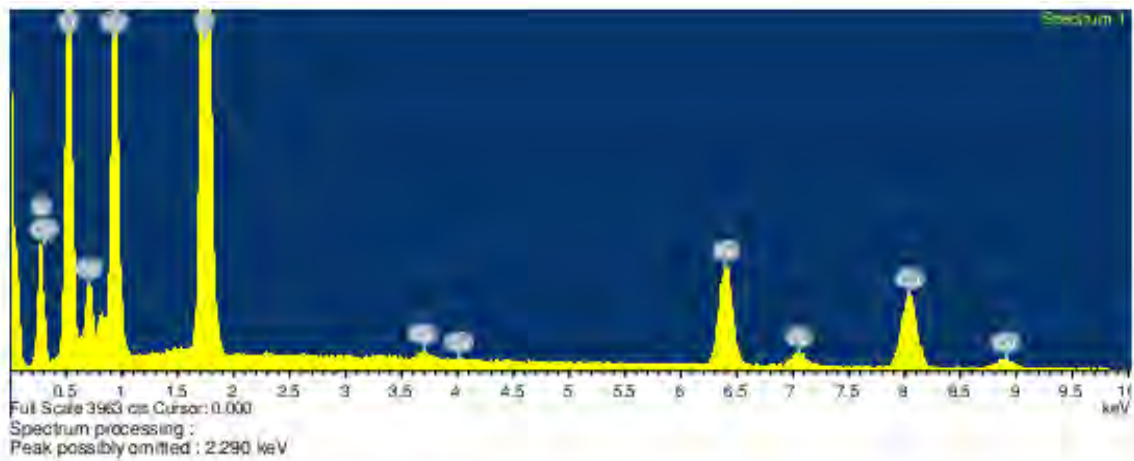
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 2

Standard :
O siO2 29-ago-2014 10:04 AM
Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
Fe Fe2O3 25-lug-2014 02:07 PM
Cu Cu 28-ago-2012 12:08 PM

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	0.87	1.1704	18.85	0.64	41.77
Si K	0.46	0.8622	13.61	0.42	17.17
Fe K	1.73	1.0147	43.85	0.99	27.84
Cu L	0.32	0.3534	23.69	1.12	13.22

Totals 100.00

Campione 7-2



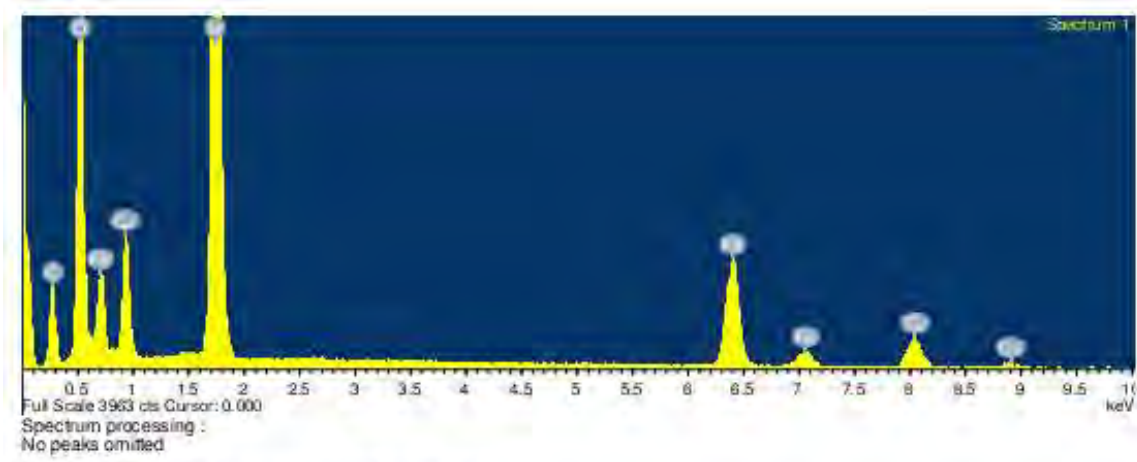
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
O siO2 29-ago-2014 10:04 AM
Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
Ca diopside 25-lug-2014 03:02 PM
Fe Fe2O3 25-lug-2014 02:07 PM
Cu Cu 28-ago-2012 12:08 PM

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	11.24	1.0449	22.38	0.19	45.39
Si K	8.81	0.8749	20.97	0.15	24.22
Ca K	0.20	1.0847	0.38	0.05	0.31
Fe K	9.15	0.9912	19.21	0.23	11.16
Cu L	8.80	0.4945	37.06	0.28	18.92

Totals 100.00

Campione 8-2



Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 3

Standard :
 O siO2 29-ago-2014 10:04 AM
 Si diopside 25-lug-2014 03:03 PM
 Fe Fe2O3 25-lug-2014 02:07 PM
 Cu Cu 28-ago-2012 12:06 PM

Element	App Conc.	Intensity Comm.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	8.89	1.0694	24.59	0.24	47.06
Si K	7.40	0.9109	24.05	0.19	26.21
Fe K	9.86	0.9768	29.87	0.30	16.37
Cu L	2.93	0.4033	21.49	0.35	10.35
Totals			100.00		