

III° SEMINARIO DI AGGIORNAMENTO PER ISPETTORI AMBIENTALI

MODULO 1 e 2

Monitoraggio degli odori

Interventi di controllo e mitigazione emissioni odorigene

(Michele Ilacqua)

Roma, ISPRA - 8 luglio 2020

RIEPILOGO PRESENTAZIONE

- 1) Concetti introduttivi
 - 2) Sorgenti di odore
 - 3) Monitoraggio odori e criticità
 - 4) Esempi di interventi di controllo e mitigazione emissioni odorigene su processi produttivi
-

CONCETTI INTRODUTTIVI

L'odore è una sensazione risultante dall'interazione di specie chimiche volatili inalate attraverso il naso , includendo tra queste i composti solforati (solfuri, mercaptani) composti azotati (NH_3 , ammine) ed altri composti organici volatili (esteri, acidi, aldeidi, chetoni, alcoli)

CONCETTI INTRODUTTIVI

Il tipo di informazione portata dagli stimoli olfattivi, l'odore appunto, non corrisponde ad una definita grandezza fisica (come la lunghezza d'onda per la vista o la frequenza dell'oscillazione di pressione per l'udito); l'odore è il risultato della combinazione di molteplici fattori, alcuni legati alle proprietà chimiche e fisiche delle molecole, altri relativi agli effetti psico-fisici che esse producono quando vengono rilevate dall'olfatto, altri ancora più strettamente legati alla sfera soggettiva dell'individuo.

CONCETTI INTRODUTTIVI

PROPRIETÀ DELL'ODORE

La percezione sensoriale degli odoranti può essere descritta mediante le seguenti caratteristiche :

- percettibilità;
 - intensità;
 - tono edonico;
 - qualità;
 - natura chimico-fisica delle sostanze.
-

SORGENTI DI ODORE

- Industria della lavorazione scarti animali;
 - Discariche;
 - Allevamenti;
 - Impianti di macellazione animali;
 - Industria petrolifera (parco stoccaggi);
 - Industria della carta;
 - Attività di compostaggio;
 - Impianti di depurazione reflui liquidi
-

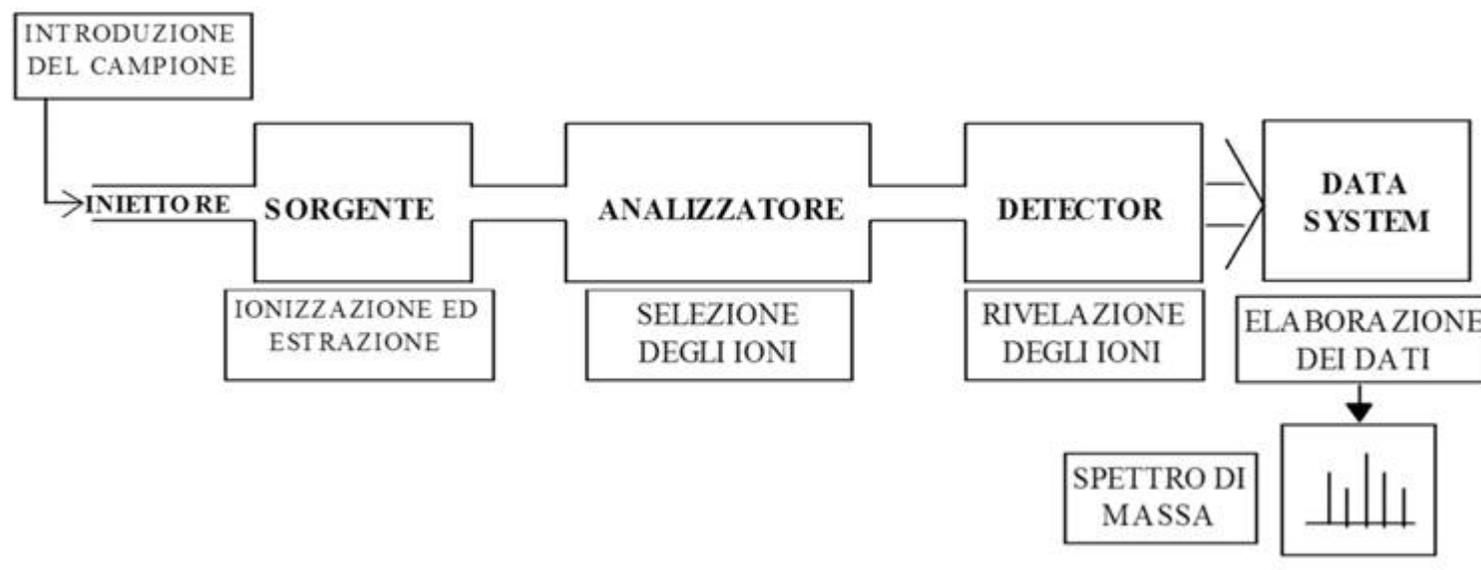
MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

La misura della concentrazione di un odore può essere effettuata mediante :

- **Determinazioni di tipo analitico**, attraverso l'impiego della spettrometria di massa o l'individuazione di sostanze indicatrici; il metodo tuttavia non quantifica quelle molecole caratterizzate da una soglia olfattiva molto bassa per le quali l'odore viene bene percepito anche a concentrazioni in aria al di sotto del limite di rilevabilità strumentale;
 - **Olfattometria**, basato sulla percezione olfattiva di un gruppo di persone (panel test) che valutano gli odori loro presentati;
 - **Naso elettronico**, basato sull'interazione tra appositi sensori e le molecole volatili; lo strumento ricalca il sistema olfattivo umano, riconoscendo quegli odori per i quali è stato addestrato al riconoscimento;
-

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

Analisi chimiche (GC-MS): Determinazione qualitativa e quantitativa della composizione di una miscela odorigena mediante tecniche di separazione e identificazione.



MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

Vantaggi GC-MS:

Tecnica strumentale oggettiva, dà risultati ripetibili ed accurati.

Svantaggi GC-MS:

- Difficoltà, per miscele complesse, di correlare composizione chimica della miscela a sensazione olfattiva che la miscela provoca nell'essere umano;
 - Effetti di sinergia e mascheramento fra i composti, per cui le proprietà olfattive degli stessi risultano non necessariamente additive;
 - Per odori complessi, non sempre è possibile individuare un tracciante dell'odore è tecnicamente difficile rilevare la presenza di composti a concentrazioni molto basse, che tuttavia risultano odorigeni per via della loro bassa soglia olfattiva;
-

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

OLFATTOMETRIA DINAMICA

L'unità di misura dell'olfattometria dinamica è l'unità odorimetrica (o olfattometrica) europea (simbolo: ouE/m^3) ed indica la concentrazione di odore, ovvero il numero di diluizioni necessarie per portare un campione odorigeno al suo livello di soglia olfattiva, ovvero la dose di odore percepibile dal 50% della popolazione (con la rappresentatività di un panel di 4-8 persone), mediante metodica sensoriale. La normativa di riferimento europea è la **UNI EN 13725 del 2004** ora in fase finale di revisione, non prevede la misura di altre caratteristiche dell'odore, quali la piacevolezza/spiacevolezza (tono edonico) e l'intensità, ne richiede agli esaminatori di riconoscere i vari odori che analizzano. Tale scelta tecnica, già presente nella norma tedesca VDI 3881, è dovuta al fatto che anche odori definibili come 'buoni', ad elevate concentrazioni diventano 'cattivi'.

È quindi fondamentale descrivere gli odori principalmente in termini di concentrazione, a prescindere dalla tipologia di odore.

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

Per definizione l'**unità odorimetrica Europea** è equivalente a 123 μg di n-butanolo evaporata in 1 m^3 di aria inodore.

Per comprendere in pratica a quanto corrisponde 1 ouE/m^3 possiamo citare alcuni esempi:

- ✓ Terra bagnata: 60 – 150 ouE/m^3
 - ✓ Rifiuto umido: 500 – 8000 ouE/m^3
 - ✓ Fognatura: 2000 – 10000 ouE/m^3
 - ✓ Ristorazione: 1000 – 5000 ouE/m^3
 - ✓ Allevamento suini: 500 – 2000 ouE/m^3
 - ✓ Biogas puro: 40000 – 80000 ouE/m^3
 - ✓ Prodotti petroliferi: 10000 – 80000 ouE/m^3
-

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

OLFATTOMETRIA DINAMICA (UNI EN 13725:2004)

- Apposito strumento diluitore, chiamato olfattometro;
 - Camera olfattometrica;
 - locale climatizzato, ventilato e insonorizzato;
 - Panel di esaminatori selezionati secondo definiti criteri di sensibilità ad un odorante di riferimento (n-butanolo) e ripetibilità;
 - Il campione da analizzare è presentato al panel a concentrazioni via via crescenti, fino a raggiungere la concentrazione di soglia olfattiva, per cui l'odore del campione comincia a essere percepito;
 - La concentrazione di odore è calcolata come media geometrica dei valori di soglia olfattiva di ciascun esaminatore.
-

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

Vantaggi (UNI EN 13725:2004) :

- Si riferisce all'effetto che gli odori provocano direttamente su un panel di esaminatori esperti ;
- La recente standardizzazione della metodica ha migliorato accuratezza e ripetibilità dei risultati, limitando gli effetti della variabilità dell'olfatto umano fra soggetti diversi;
- I risultati possono essere utilizzati come dati di input per l'applicazione di specifici modelli di dispersione per la valutazione della ricaduta degli odori sul territorio.

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

Svantaggi (UNI EN 13725:2004) :

- Tecnica di sola quantificazione degli odori, non fornisce alcuna informazione riguardo alla qualità degli stessi;
- Maggiore incertezza di misura e minore ripetibilità rispetto ad analisi chimica;
- Misura discontinua;
- Applicabile unicamente alle emissioni: a parte il fatto di non essere normate, le misure di concentrazione di odore in immissione sono poco significative poiché comprensive dell'odore di fondo.

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

NASO ELETTRONICO

Il naso elettronico è uno strumento costituito da una serie di sensori chimici o elettronici parzialmente specifici e con un sistema di riconoscimento del tracciato (pattern) è in grado di individuare gli odori dovuti alla singola sostanza (odori semplici) o a delle miscele (odori complessi).

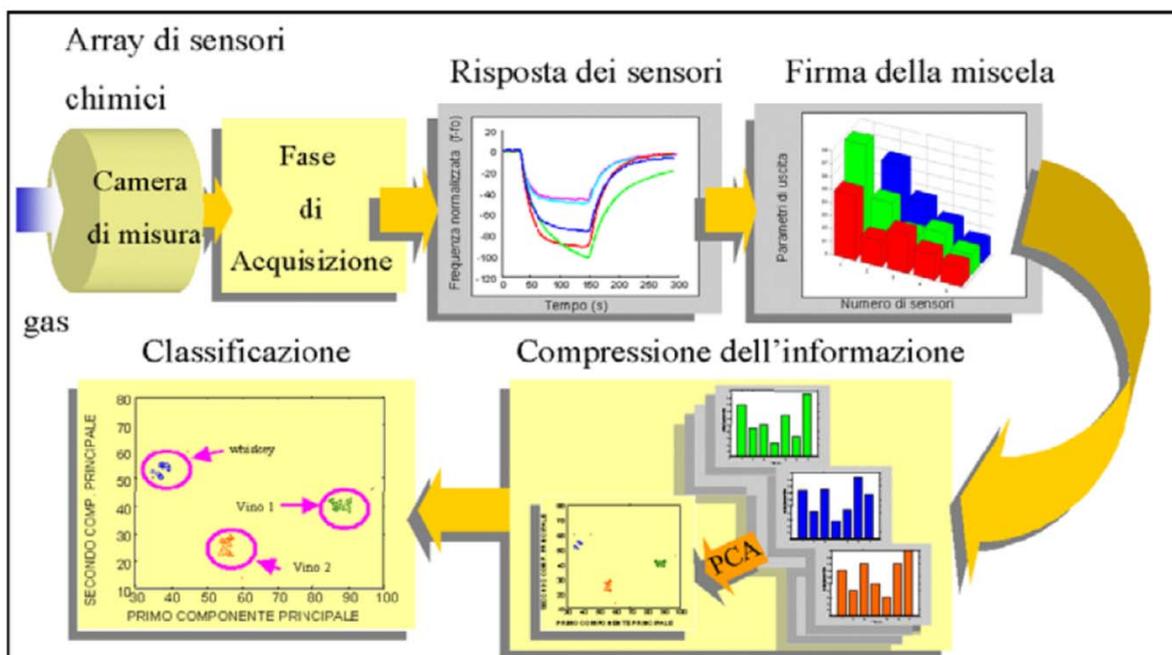
Il naso elettronico non effettua un'analisi chimica della miscela, ma i sensori parzialmente selettivi producono un tracciato, che può essere successivamente classificato in base a un database di riferimento acquisito dallo strumento in una precedente fase di training

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'



MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

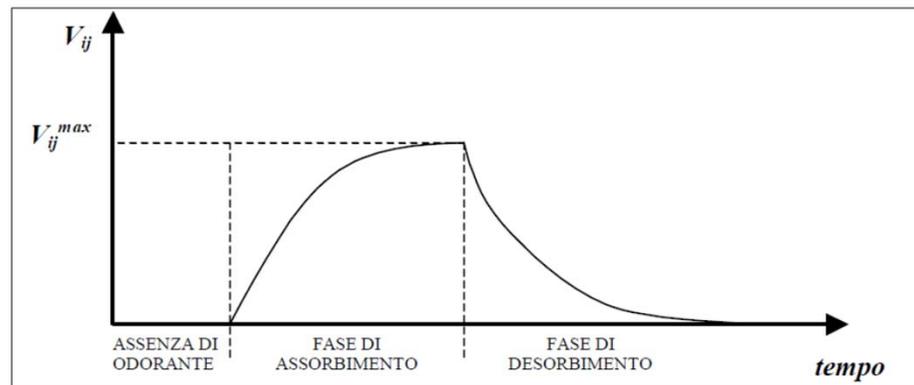
STEPS DI MISURA NASO ELETTRONICO



MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

STEPS DI MISURA NASO ELETTRONICO

Quando esposti a composti odorigeni, i nasi elettronici hanno un profilo di risposta reale caratterizzato da inerzie temporali sia per raggiungere il valore massimo di percezione dell'odore che per ripristinare il segnale base caratteristico del gas inodore.



MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

STEPS DI MISURA NASO ELETTRONICO

Pertanto, è importante conoscere bene il profilo dei due tempi (di risposta e di recupero) al fine di interpretare correttamente i segnali di uscita. I profili di risposta sono correlati alle condizioni dell'aria analizzata, alle proprietà dei sensori, all'efficienza del processo di elaborazione dati. I tempi di risposta e di recupero del sensore dipendono dalla cinetica di adsorbimento e desorbimento del composto odorigeno sulla superficie del sensore. In particolare, il tempo di recupero dipende dai processi di desorbimento che possono talvolta essere troppo lenti o irreversibili, nel senso che la superficie dei sensori può essere avvelenata dagli stessi composti.

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

PROPRIETA' DEI SENSORI

I sensori utilizzati per discriminare in continuo gli odori sono:

- Sensori di tipo conduttivo (ossidi metallici semiconduttori, polimeri conduttivi);
- Sensori piezoelettrici (microbilancia di cristalli al quarzo, onde acustiche di superficie);
- Transistor ad effetto di campo ad ossidi metallici semiconduttori, sensori a gas chemoresistivi, sensori elettrochimici, sensori ottici, sensori biologici.

I suddetti sensori hanno come effetti collaterali la deriva e la variazione di stabilità. Con la deriva avviene un decremento del tempo di risposta; pertanto, è necessario intervenire mediante la sostituzione dei sensori, frequente ricalibrazione, ripetuta manutenzione. Qui nel seguito verranno descritti, in particolare, i sensori ad ossidi metallici semiconduttori, in quanto sono i più diffusi in commercio anche per i più bassi costi e la facile manutenzione. Tuttavia, tali dispositivi hanno come criticità la difficoltà di calibrazione per perdita di linearità e la forte dipendenza da variabili interferenti come umidità e temperatura.

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

SENSORI AD OSSIDI METALLICI SEMICONDUCTTORI

Gli ossidi metallici semiconduttori più utilizzati nel settore del monitoraggio in continuo degli odori sono costituiti prevalentemente da biossido di stagno (SnO_2), a cui sono aggiunti additivi metallici come palladio, platino.

Nel 1953 è stato scoperto che l'ossigeno adsorbito su superfici ad ossidi metallici semiconduttori (MOS) determina una sostanziale variazione di resistenza elettrica. Tale scoperta è stata all'origine della tecnologia MOS. La variazione di resistenza elettrica è causata da una perdita o da un guadagno di elettroni di superficie, ovvero sulla superficie del MOS si incrementa la resistenza in presenza di gas ossidanti (NO_2 , O_3), mentre la presenza di gas riducenti ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2S , NH_3 , VOC) conduce ad una riduzione di resistenza. Pertanto, il composto odorigeno fa variare la resistenza elettrica sulla superficie del semiconduttore (SnO_2) in maniera diversa a seconda del tipo di composto che lambisce la superficie. Ad esempio, ci sono sensori sviluppati per riconoscere H_2S mediante l'aggiunta di Pt come catalizzatore su (SnO_2), mentre l'aggiunta di Mo specializza il sensore per rilevare presenza di ammoniacca.

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

SENSORI AD OSSIDI METALLICI SEMICONDUCTTORI

I MOS, anche se specializzati mediante aggiunta di catalizzatori, devono essere supportati da tecniche statistiche di elaborazione dati con analisi multivariata, per poter separare i contributi dei diversi composti, anche non odorigeni, che interagiscono con il semiconduttore. In tal modo si può guadagnare in selettività.

I moderni sensori sono in grado di effettuare simultaneamente misure di più proprietà (conduttanza e potenziale di superficie) e, se utilizzati simultaneamente, sono in grado di discriminare i composti odorigeni. La tipica misura di un sensore consiste nell'esposizione ad uno step di concentrazione di odore crescente dal valore zero ad un valore c, ritornando nuovamente a zero e registrando la variazione delle proprietà caratteristiche del sensore (ad esempio conduttanza).

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

FASE DI ADDESTRAMENTO

Il naso elettronico, per poter riconoscere gli odori deve essere sottoposto a una fase di addestramento che richiede i seguenti step:

- il campionamento di appropriati campioni di odore rappresentativi degli odori che dovrebbero essere successivamente riconosciuti in fase di monitoraggio;
 - l'analisi dei campioni attraverso l'olfattometria dinamica UNI EN 13725 (panel umano) per la determinazione della concentrazione di odore, in modo da valutare l'entità dell'emissione e determinare il fattore di diluizione da applicare per ottenere gli idonei campioni da somministrare al naso durante l'addestramento;
 - la successiva diluizione a un appropriato range di concentrazione in modo da identificare le classi olfattive, ivi compresa l'aria neutra, ovvero non affetta da odori, oppure, al suo posto, una sostanza a concentrazione nota e costante di riferimento, chiamata standard, utilizzata per la ricalibrazione del sistema.
-

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

In fase di monitoraggio, il naso elettronico dovrebbe essere in grado di riconoscere i campioni d'aria analizzati, riferendo i segnali di risposta dei sensori al database dei risultati delle elaborazioni delle misure acquisite in fase di addestramento

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

IMPIEGHI DEL NASO ELETTRONICO

- Analisi in continuo dell'aria ambiente presso il ricettore
- Rilevazione della presenza di odore
- Riconoscimento/classificazione dell'odore

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

CRITICITA' DA GESTIRE DURANTE L'IMPIEGO

- Analisi in continuo - Risposte affidabili e ripetibili nel tempo (drift sensori ... etc);
 - Odori diluiti (impiego in immissione) - Sensori con elevata sensibilità;
 - Condizioni atmosferiche variabili (impiego in esterno)- Gestione / compensazione delle variazioni di temperatura e umidità.
-

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

Monitoraggio in campo mediante panel addestrato

Alcuni provvedimenti internazionali, applicati soprattutto in Germania, considerano l'impiego di esaminatori addestrati quale metodo affidabile per la valutazione dell'impatto olfattivo di una sorgente industriale in aria ambiente. In particolare, si fa riferimento alla linea guida tedesca VDI 3940:2006 per la descrizione della metodologia, denominata Field Inspection. Tale metodologia è stata oggetto della recente norma tecnica Europea, recepita in Italia nel 2017 (UNI EN 16841- 1:2017, UNI EN 16841-2:2017). La norma tecnica descrive due metodi di applicazione della Field Inspection: Metodo a griglia e Metodo del pennacchio.

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

Metodo a griglia UNI EN 16841-1

Il metodo si basa su un'indagine statistica, riferita ad un periodo sufficientemente lungo, e permette di ottenere una mappa rappresentativa dell'esposizione ad un odore riconosciuto, distribuito su un'area di valutazione (durata 1 anno).

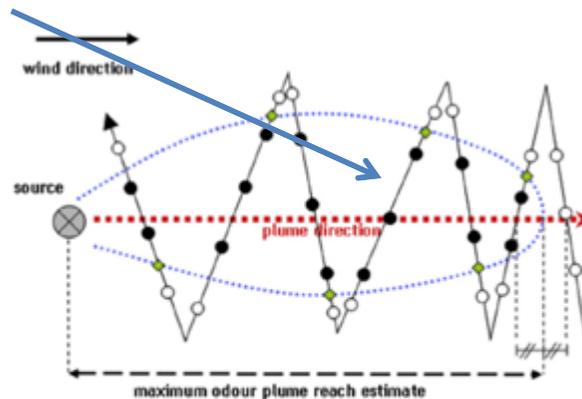


MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

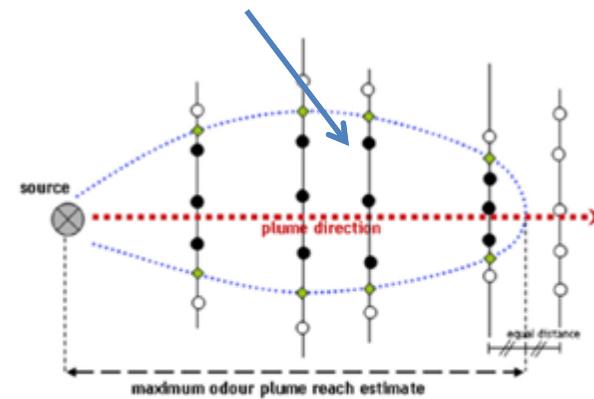
Metodo a pennacchio UNI EN 16841-2

Il metodo del pennacchio viene utilizzato per determinare l'estensione del pennacchio di ricaduta dell'odore, a partire da una sorgente specifica, esaminando le condizioni meteorologiche che influenzano la dispersione (durata 1/2 giornata).

Dynamic



Static



- single measurement; odour presence point
- single measurement; odour absence point

◆ transition point

| intersection lines

⋯ plume extent

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

Approcci per la valutazione mediante coinvolgimento diretto della popolazione

Lo scopo di tale metodologia è effettuare un monitoraggio sistematico degli eventi odorigeni e valutare un profilo globale di molestia raccogliendo dati su lunghi periodi. Le modalità di somministrazione dei questionari possono essere diverse: compilazione di schede cartacee, applicazioni web o telefoniche. In tutti i casi, i partecipanti vengono registrati e, per ogni evento odorigeno segnalato devono indicare luogo di percezione, data, ora e/o durata dell'evento odorigeno; opzionalmente può essere richiesto un giudizio circa l'intensità, le caratteristiche qualitative dell'odore e/o la tipologia.

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

Approcci per la valutazione mediante coinvolgimento diretto della popolazione

In ambito internazionale, l'utilizzo di questionari per un campione di popolazione residente trova una parametrizzazione nella norma tedesca VDI 3883, secondo la quale la valutazione deve essere eseguita all'esterno della propria abitazione in due orari prestabiliti della giornata in due giorni (feriale e festivo) indicando intensità dell'odore in una scala di 6 livelli, indicati in tabella

Categoria di disturbo (i)	Peso (W _i)	
Nessun odore	0	0
Nessun fastidio	1	0
Leggermente fastidioso	2	25
Fastidioso	3	50
Molto fastidioso	4	75
Estremamente fastidioso	5	100

La valutazione restituisce un indice di disturbo, I_k, così definito:

$$I_k = 1/N_k \sum_{i=0}^5 W_i * N_{i,k}$$

I_k = indice di disturbo nella K-esima settimana di osservazione

N_k = numero totale di osservazioni nella k-esima settimana

i = categoria di disturbo

W_i = peso della categoria di disturbo i

N_{i,k} = numero di osservazioni nella categoria di disturbo i nella k-esima settimana

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

modelli matematici di dispersione (UNI 10796:2000)

Sono ampiamente utilizzati per la valutazione delle concentrazioni di odore ed il loro confronto con eventuali limiti normativi; il loro impiego viene ormai previsto nell'ambito di provvedimenti legislativi di molti Paesi.

I dati di input necessari per l'applicazione di un modello di dispersione atmosferica sono in generale di tre diversi tipi:

- dati topografici e caratteristiche del dominio;
 - dati di emissione;
 - dati meteorologici.
-

MONITORAGGIO ODORI E CRITICITA'

Informazioni che devono essere prodotte dai modelli

- una tabella che riporti, per ciascuno dei ricettori sensibili individuati sul territorio, il 98° percentile delle concentrazioni orarie di picco di odore simulate;
 - una tabella che riporti, per ciascuno dei ricettori sensibili individuati sul territorio, il massimo globale delle concentrazioni orarie di picco di odore simulate.
 - le isoplete (curve di isoconcentrazione di odore) corrispondenti ai valori di concentrazione pari ai criteri di accettabilità
-

INTERVENTI MITIGAZIONE EMISSIONI ODORIGENE

La mitigazione degli odori può essere affrontata secondo tre distinte tipologie d'intervento:

- **metodi palliativi** (ad esempio con utilizzo di sostanze dotate di odore gradevole, coperture delle sorgenti);
 - **metodi preventivi** (riduzione preventiva delle emissioni alla fonte, tramite l'eliminazione delle sostanze maleodoranti o la limitazione delle condizioni che ne favoriscono la formazione ed il rilascio in atmosfera);
 - **metodi curativi** (captazione e successivo trattamento di depurazione delle emissioni).
-

INTERVENTI DI CONTROLLO EMISSIONI ODORIGENE

Il controllo delle emissioni odorigene parte dall'analisi del processo produttivo mirata alla identificazione delle fasi più critiche dal punto di vista delle emissioni odorigene, dove si stabiliscono i punti su cui effettuare campionamenti ed analisi delle stesse mediante il metodo dell'olfattometria dinamica (UNI EN 13725), per la determinazione della concentrazione di odore. Tale analisi è utile sia per la verifica di conformità agli atti autorizzativi sia come strumento di gestione e verifica di corretta gestione del processo produttivo atta a minimizzare le emissioni odorigene sul territorio circostante il ciclo produttivo.

INTERVENTI DI CONTROLLO E MITIGAZIONE EMISSIONI ODORIGENE SU PROCESSI PRODUTTIVI

- impianti di compostaggio rifiuti;
 - depurazione reflui liquidi;
 - industria della raffinazione.
-

INTERVENTI DI CONTROLLO E MITIGAZIONE EMISSIONI ODORIGENE SU PROCESSI PRODUTTIVI

Impianto di compostaggio rifiuti



INTERVENTI DI CONTROLLO E MITIGAZIONE EMISSIONI ODORIGENE SU PROCESSI PRODUTTIVI

Impianti di compostaggio rifiuti

Le fasi critiche per questo tipo di impianti dal punto di vista dei fenomeni odorigeni sono:

- la ricezione e stoccaggio dei rifiuti;
 - la biossidazione;
 - lo stadio di maturazione finale del compost;
 - il trattamento dell'aria ricca di sostanze maleodoranti.
-

INTERVENTI DI CONTROLLO E MITIGAZIONE EMISSIONI ODORIGENE SU PROCESSI PRODUTTIVI

I **controlli di processo** effettuati ed utili per minimizzare le emissioni odorigene sono:

- controllo della **temperatura della biomassa**, della sua attività e del livello di ossigeno durante il trattamento;
 - **controllo della velocità di flusso dell'aria di processo** attraverso i cumuli in bioossidazione;
 - controllo della **velocità di flusso dell'aria, della sua temperatura e della sua umidità** nei sistemi di abbattimento odore;
 - controllo delle **perdite di carico e del pH del liquido** di uno scrubber;
 - controllo delle **perdite di carico e della temperatura e umidità** biofiltro;
 - **indice respirometrico**, per la verifica di stabilità del prodotto finale.
-

INTERVENTI DI CONTROLLO E MITIGAZIONE EMISSIONI ODORIGENE SU PROCESSI PRODUTTIVI

L'indagine olfattometrica, se condotta nella prima fase del trattamento dei rifiuti, fornisce indicazioni sullo stato della fermentazione. E' stato riscontrato che durante la bioossidazione più elevato è il tenore di ossigeno nei cumuli di rifiuti minore è l'impatto odorigeno, rispetto a cumuli di rifiuti che esauriscono la riserva di ossigeno e vanno in anaerobiosi, dove si innescano reazioni chimiche che portano a sostanze maleodoranti. Lo sviluppo di odori viene altresì influenzato nella fase bioossidativa dall'umidità (minima relativa richiesta 95%) e dalla temperatura del gas in ingresso.

L'indagine olfattometrica permette anche di effettuare il controllo del limite di emissione in uscita dal biofiltro, oltreché indicare eventuali malfunzionamenti anche su sistemi di abbattimento tipo scrubber.

INTERVENTI DI CONTROLLO E MITIGAZIONE EMISSIONI ODORIGENE SU PROCESSI PRODUTTIVI

Impianto depurazione reflui liquidi

Gli impianti di depurazione contengono numerose sostanze potenzialmente odorigene, ma quelle predominanti sono costituite dai composti allo stato ridotto dello zolfo, tra questi H_2S .

Per gli impianti di depurazione reflui liquidi i problemi di odore tendono a svilupparsi quando le concentrazioni di H_2S superano i 0,5 mg/l, o meno se il pH tende ad abbassarsi.

La produzione di solfuri si amplifica laddove ci sono le condizioni anaerobiche. La velocità di produzione dei solfuri e la conseguente generazione di odori sono dipendenti dalla temperatura, quindi a bassi valori di pH e ad alti valori di temperatura si sviluppano i solfuri in maniera considerevole.

INTERVENTI DI CONTROLLO E MITIGAZIONE EMISSIONI ODORIGENE SU PROCESSI PRODUTTIVI

Il potenziale emissivo di odore all'impianto di trattamento decresce man mano che si procede nel processo di depurazione. Il trattamento preliminare di sedimentazione può essere causa di emissioni odorigene, specialmente se si usano sistemi di aerazione che "strippano" i solfuri, trasferendoli in fase gassosa.

Valutazione potenziale produzione odori

Un monitoraggio dettagliato dovrebbe essere preceduto da uno studio preliminare per analizzare i dati disponibili e le denunce di molestie olfattive. Tali denunce dovrebbero essere correlate con i dati disponibili delle operazioni di impianto, caratteristiche del refluo e dati meteorologici.

I parametri di routine da monitorare dovrebbero includere i solfuri totali e disciolti, BOD₅ o COD, temperatura, pH, ossigeno disciolto, potenziale di ossido riduzione.

INTERVENTI DI CONTROLLO E MITIGAZIONE EMISSIONI ODORIGENE SU PROCESSI PRODUTTIVI

Valutazione potenziale produzione odori

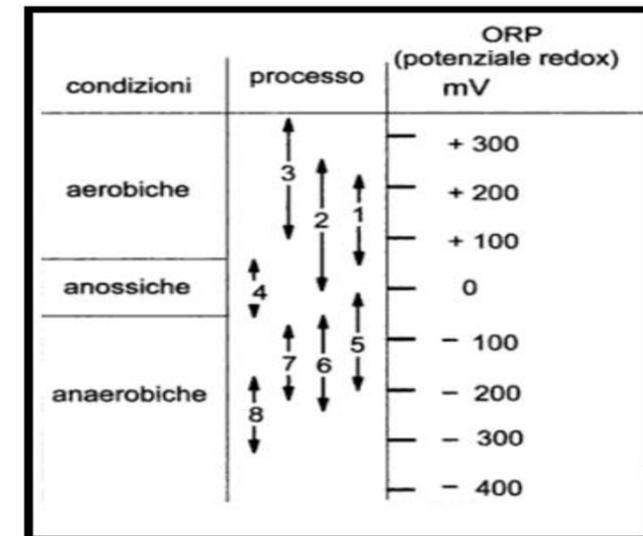
Il campionamento di aria inquinata può essere effettuato mediante olfattometria dinamica avvalendosi di speciali sacchetti di campionamento. L'analisi gas cromatografica (GC) risulta utile per identificare i livelli totali di solfuri ed altri potenziali composti odorigeni.

Dal programma di monitoraggio suddetto è possibile vedere quali sono le condizioni che governano la generazione ed il rilascio di H_2S .

INTERVENTI DI CONTROLLO E MITIGAZIONE EMISSIONI ODORIGENE SU PROCESSI PRODUTTIVI

Valutazione potenziale produzione odori

Le aree di attività anaerobica che producono solfuri sono caratterizzate da bassi valori di ossigeno disciolto ($< 0,5$ mg/l) e potenziale di ossido riduzione negativo. Le cinetiche di reazione sono dipendenti da temperatura. La velocità di generazione di solfuri è maggiore in presenza di alte frazioni di BOD solubile. H_2S cresce a bassi valori di pH e più alte temperature.



INTERVENTI DI CONTROLLO E MITIGAZIONE EMISSIONI ODORIGENE SU PROCESSI PRODUTTIVI

Misure di prevenzione della formazione di solfuri.

Per nuovi impianti di trattamento reflui, il progettista dovrebbe eliminare le cosiddette “zone morte” dove i solidi si possono accumulare. Questo può includere l'accrescimento della turbolenza (ad esempio mediante insufflazione d'aria) ed attenzione alla progettazione del sistema di collettamento (ad esempio adeguata pendenza condotte) . L'accrescimento della turbolenza può essere prodotta mediante mezzi meccanici e/o vegetazione.

INTERVENTI DI CONTROLLO E MITIGAZIONE EMISSIONI ODORIGENE SU PROCESSI PRODUTTIVI

Trattamenti chimici

- Cloro (in forma gassosa o ipoclorito), permanganato di potassio, perossido di idrogeno ossideranno i solfuri inibendone anche la formazione. Anche l'iniezione di ossigeno ed aria sono utilizzati per aumentare la quantità di ossigeno disciolto all'interno del refluo;
 - controllo del pH con idrossido di sodio, può far accrescere il pH inibendo la formazione di solfuri;
 - L'addizione di ossigeno controlla l'emissione odorigena dei reflui fognari in quanto esso può direttamente ossidare le sostanze odorigene o creare condizioni aerobiche per permettere la crescita batterica aerobica, evitando così anche la formazione di sostanze odorigene entrando in competizione con batteri anaerobici impedendone la crescita.
-

INTERVENTI DI CONTROLLO E MITIGAZIONE EMISSIONI ODORIGENE SU PROCESSI PRODUTTIVI

Sistemi di abbattimento odori

La selezione di un appropriato sistema di abbattimento dovrebbe essere soggetta ad una analisi costi-benefici.

I sistemi che possono essere presi in considerazione sono i seguenti:

- scrubbers chimici, letti impaccati o contattori misti;
 - carboni attivi, con o senza impregnazione chimica;
 - allumina attivata con permanganato di potassio;
 - biofiltri;
 - ossidazione termica.
-

INTERVENTI DI CONTROLLO E MITIGAZIONE EMISSIONI ODORIGENE SU PROCESSI PRODUTTIVI

Industria della Raffinazione del greggio

I fenomeni odorigeni nell'industria della Raffinazione del greggio originano prevalentemente da composti solforati (acido solfidrico, mercaptani, solfuri, disolfuri), composti azotati (ammoniaca, ammine), idrocarburi (ad esempio aromatici). Le principali sorgenti di odore all'interno di una raffineria sono : gli stoccaggi (ad esempio serbatoi di grezzi acidi), l'unità produttiva dei bitumi, i reflui liquidi del desalter, le aste fognarie, l'unità di flottazione ad aria (DAF) , separatore API (American Petroleum Institute), vasca biologica dell'impianto di trattamento reflui di raffineria, i processi di sfiaccolamento dalle torce con bassa efficienza di combustione.

INTERVENTI DI CONTROLLO E MITIGAZIONE EMISSIONI ODORIGENE SU PROCESSI PRODUTTIVI

Industria della Raffinazione del greggio

Tipo di odore	Composti odorigeni	Sorgenti di odore
Uova marce	Acido solfidrico, e disolfuri	Aree stoccaggi grezzo, unità di distillazione, unità di desolforazione Claus, torce
Odore di fogna	Dimetil solfuro, metil ed etil mercaptani	Effluenti liquidi, impianto di trattamento acque di processo, odorizzazione GPL, movimentazione sode esauste.
Olio bruciato	Idrocarburi insaturi	Unità di cracking catalitico, unità di soffiaggio bitumi e stoccaggio.
benzina	idrocarburi	Stoccaggi prodotti, separatori API e CPI (corrugated plate interceptor)
Aromatici	Benzene, toluene, idrocarburi	Unità estrazione aromatici, reforming catalitico.

INTERVENTI DI CONTROLLO E MITIGAZIONE EMISSIONI ODORIGENE SU PROCESSI PRODUTTIVI

Industria della Raffinazione del greggio

Tecniche di mitigazione odori

Impiego di nitrati (ad esempio nitrato di calcio) previene la formazione di molestie olfattive in aree dove vi sono acque inquinate da batteri che portano alla formazione di composti dello zolfo allo stato ridotto (presso serbatoi di stoccaggio, aste fognarie, separatori olio/acqua) al fine di favorire lo sviluppo di batteri denitrificanti, in maniera tale da ridurre i nitrati ad azoto e nel contempo ossidare H_2S presente a $(SO_3)^{-}$.

INTERVENTI DI CONTROLLO E MITIGAZIONE EMISSIONI ODORIGENE SU PROCESSI PRODUTTIVI

Industria della Raffinazione del greggio

Tecniche di mitigazione odori

La idonea copertura dei separatori olio/acqua (separatori API/CPI) impedisce il rilascio in atmosfera per evaporazione di composti organici volatili (VOC) e la generazione correlata di odori. Tale copertura in genere viene attuata con pannelli fissi o mobili di alluminio o materiale plastico. La copertura fissa presenta delle problematiche gestionali relative a presenza di vapori esplosivi che si generano in spazio confinato sopra la fase liquida, pertanto si devono prevedere appositi trattamenti di recupero vapori ed adeguata inertizzazione degli spazi confinati per prevenire esplosioni.

INTERVENTI DI CONTROLLO E MITIGAZIONE EMISSIONI ODORIGENE SU PROCESSI PRODUTTIVI

Industria della Raffinazione del greggio

Tecniche di mitigazione odori

I serbatoi polmone a cielo aperto che si trovano a monte / valle separatore API/CPI , dovrebbero avere sempre in superficie uno livello controllato di battente d'olio al fine di minimizzare il trasferimento in aria di sostanze maleodoranti. Inoltre per gli impianti esistenti è buona prassi dotarli di copertura a tetto galleggiante o usare preesistenti serbatoi a tetto galleggiante per lo stoccaggio dei reflui liquidi di raffineria da sottoporre al ciclo di trattamento.

INTERVENTI DI CONTROLLO E MITIGAZIONE EMISSIONI ODORIGENE SU PROCESSI PRODUTTIVI

Industria della Raffinazione del greggio

Tecniche di mitigazione odori

- Adeguata applicazione di programma LDAR (leak detection and repair) sulla componentistica di linee di processo responsabili del rilascio di VOC;
 - Adeguato monitoraggio delle torce, con particolare riferimento al controllo e gestione in tempo reale della efficienza di distruzione dei composti ivi inviati (> 99%) e riduzione delle emissioni dalle torce attraverso l'attuazione di piani operativi di minimizzazione emissioni, che passano anche attraverso una corretta pianificazione e gestione delle operazioni di manutenzione delle unità di processo di raffineria.
-

Grazie per l'attenzione

Per info

michele.ilacqua@isprambiente.it