

Criticità nel controllo delle emissioni diffuse e fuggitive

Caso delle emissioni di VOC da impianti industriali sottoposti ad AIA
nazionale

Criticità nel controllo delle emissioni diffuse e fuggitive

Definizione di emissione diffusa

- Emissione derivante dal diretto contatto di sostanze volatili (siano esse VOC o polveri leggere) con l'ambiente sotto le normali condizioni operative degli impianti. Le sorgenti di emissioni diffuse si possono distinguere in puntuali, lineari, di superficie o di volume. Es. ricambio d'aria, non convogliato da impianti di ventilazione, durante le operazioni di carico-scarico di solidi (polveri), stoccaggi in cumuli all'aperto (polveri), sistemi di separazione acqua-olio nelle raffinerie, le emissioni dai forni a coke (polveri e VOC) durante gli «sforamenti», processi che utilizzano solventi che non vengono aspirati da un sistema di ventilazione ecc.

Criticità nel controllo delle emissioni diffuse e fuggitive

Emissioni fuggitive

- Emissioni nell'ambiente derivanti dalla graduale perdita di tenuta di un componente dell'impianto progettato per contenere un fluido (sia liquido sia gassoso). Generalmente la «forza motrice» della perdita è la differenza in pressione tra il sistema di contenimento e l'ambiente. Es. di perdita fuggitiva da flange, pompe, compressori, serbatoi.

Criticità nel controllo delle emissioni diffuse e fuggitive

Definizioni

- A VOC is defined by US EPA as (U.S. EPA, 2021): *“An organic compound is any of a large class of chemical compounds whose molecules contain carbon. For historical reasons, a few types of compounds such as carbonates, simple oxides of carbon and cyanides, as well as the allotropes of carbon, are considered inorganic. The division between "organic" and "inorganic" carbon compounds is useful, but may be considered somewhat arbitrary”*
- A VOC is defined in European Union (European Parliament, 2011): *““Volatile organic compound’ means any organic compound as well as the fraction of creosote, having at 293.15 °K a vapour pressure of 0,01 kPa or more, or having a corresponding volatility under the particular conditions of use”*

Criticità nel controllo delle emissioni diffuse e fuggitive

Appare chiaro che già a livello di definizione esiste una notevolissima difficoltà nell'identificare quali composti appartengono ai VOC; questa classe di inquinanti può potenzialmente includere un «significativo» numero di singole molecole.

Inoltre, in termini di quantificazione sono in uso le definizioni di NMVOC (VOC non metanici), TOC (carbonio organico totale) e TVOC (carbonio organico volatile totale): nel primo è escluso il metano nella valutazione dei «tanti» VOC nel secondo e terzo il metano è incluso ma tutti i composti sono espressi, per convenzione, come carbonio (non come specifiche molecole).

Criticità nel controllo delle emissioni diffuse e fuggitive

Da quanto illustrato appare chiaro che nella quantificazione dei VOC da emissione convogliata, da emissione diffusa e da fuggitiva giocano un ruolo rilevante le metodiche di determinazione in quanto sono le metodiche che nei fatti identificano quali sono i VOC determinati e di conseguenza la loro quantificazione.

Le norme CEN utilizzate ad oggi sono:

Criticità nel controllo delle emissioni diffuse e fuggitive

EN 12619:2013	Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon. Continuous flame ionisation detector method
EN ISO 13199:2012	Stationary source emissions - Determination of total volatile organic compounds (TVOCs) in waste gases from non-combustion processes - Non-dispersive infrared analyser equipped with catalytic converter
EN 13526:2002 (sostituta da 12619)	Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon in flue gases from solvent using processes. Continuous flame ionisation detector method
CEN/TS 13649:2014	Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds. Sorptive sampling method followed by solvent extraction or thermal desorption
EN 15446:2008	Fugitive and diffuse emissions of common concern to industry sectors - Measurement of fugitive emission of vapours generating from equipment and piping leaks

Criticità nel controllo delle emissioni diffuse e fuggitive

EN 12619

Lo standard prescrive l'uso dei rilevatori FID per la determinazione delle sostanze organiche in flussi convogliati fino ad una concentrazione di 1000 mg/Nm^3 . Il gas utilizzato per la taratura è il propano per la determinazione dei TVOC attraverso la formula (come specificato nella norma al punto B.3 pag 17 dell'allegato B) il metodo misura TVOC e non TOC ed è «accettato» dall'autorità :

$C_{TVOC} = C_{v,C_3H_8} \cdot 3 \cdot 12 / 22,4$ dove C_{v,C_3H_8} è la conc. del propano in ppmv, 3 è il numero di atomi di carbonio nel propano, 12 il Peso atomico del C e 22,4 è il volume molare. È importante specificare che tale metodo quantifica i TVOC e non NMVOC. Inoltre è importante sapere che la risposta del FID è lineare per i composti alifatici ed aromatici mentre non lo è per gli altri, composti organici ossigenati abbassano la risposta del FID (es. la formaldeide non è rilevata). Infine, questo metodo quantifica solo l'ammontare di atomi di carbonio, trascurando completamente il contributo degli eteroatomi e dell'idrogeno alla massa molecolare.

Criticità nel controllo delle emissioni diffuse e fuggitive

EN 13649

Questo standard quantifica i NMVOC e specifica che è predisposto per l'analisi dei singoli VOC. I risultati dell'analisi sono espressi come massa di singoli composti organici volatili e non è utilizzabile per la determinazione del TOC. Il metodo è basato sulla separazione cromatografica dei VOC, campionati attraverso l'uso di una «cartuccia» con materiale adsorbente, e determinati con l'utilizzo di un rilevatore FID o MS (spettrometro di massa).

E' da sottolineare che l'ammontare totale di NMVOC è determinabile solo in due casi:

1. tutti i composti organici presenti nel flusso campionato sono noti;
2. è possibile costruire la rispettiva curva di calibrazione;

Infine, il sistema di campionamento con adsorbimento e successivo desorbimento introduce una incertezza nel recupero di tutti i VOC presenti nell'emissione.

Criticità nel controllo delle emissioni diffuse e fuggitive

EN 15446:2008 (per onestà intellettuale sarebbe meglio dire che è derivato dal protocollo Statunitense (EPA (1995) Protocol for Equipment Leak Emission Estimates. Report No. EPA-453/R-95-017. Research Triangle Park: US Environmental Protection Agency)

Definizione di VOC: “all products of which at least 20% m/m has a vapour pressure higher than 0.3 kPa at 20°C. For the petroleum industry this includes all light products and excludes kerosene and all higher (i.e. heavier) products”.

LDAR rappresenta una procedura formalizzata di controllo insieme ad una strategia per la riduzione delle emissioni fuggitive. La procedura consiste in campagne di monitoraggio, normalmente su base temporale annuale, della popolazione di possibili emettitori precedentemente individuati e censiti (valvole, pompe, flange ecc.). L'implementazione del programma LDAR dà la possibilità di identificare le sorgenti in perdita e di intervenire con opportune manutenzioni in tempi stabiliti.

Il metodo è fondato sulla misura della concentrazione di gas sull'interfaccia della perdita con uno strumento portatile.

La risposta dello strumento rappresenta lo Screening Value (SV) in ppm che è una misura relativa del livello della concentrazione espressa in ppmv.

Per ottenere la mass emission rate (ER) in kg/h di un singolo componente ci si può basare su un insieme di fattori di emissioni o su correlazioni empiriche.

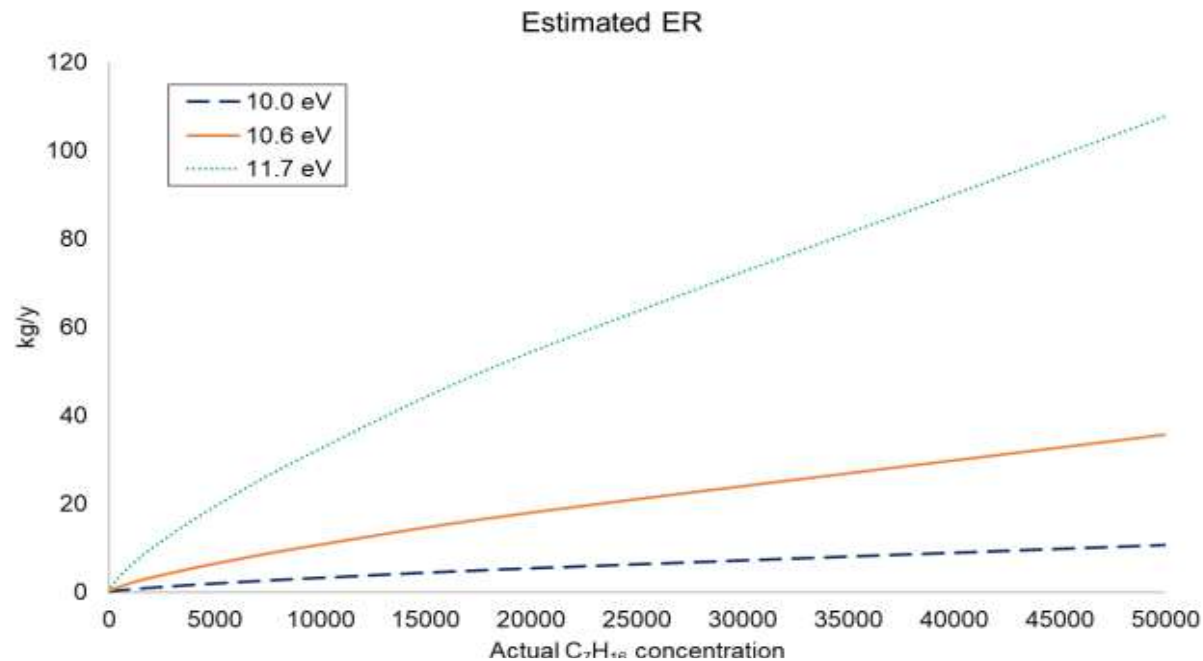
Il metodo più in uso per la determinazione di ER è quello di utilizzare le equazioni di correlazione derivate da EPA utilizzando la seguente equazione empirica:

$ER=A(SV)^B$ dove A e B sono coefficienti empirici di correlazione che dipendono dalla tipologia di componente (valvole, pompe ecc) e dal fluido che circola nel componente (gas, liquidi volatili ecc), come da allegato C della norma pagine 15 e 16.

Lo standard pur individuando un metodo, l'EPA method 21, non individua uno specifico detector da utilizzare nello strumento portatile (anche se sono in uso molti FID) ma l'importante è che lo stesso sia sensibile ai composti eventualmente presenti nella perdita. Oltre al FID è utilizzato anche il Photo Ionisation Detector (PID), Thermal Conductivity Detector (TCD) ecc.

I range di misura vanno da 10 ppmv fino a 100.000 ppmv di VOC in aria, (la taratura è fatta tra 10 e 10000 ppmv) questo fa sì che la sensibilità dei vari strumenti non sia omogenea sia in termini qualitativi sia in termini quantitativi (es. il FID «vede» il metano mentre il PID no) La taratura degli strumenti può essere realizzata con molecole diverse (es. per il FID si utilizza il metano ed il propano per il PID isobutilene), tuttavia sia lo standard europeo che quello EPA prevedono che il fattore di risposta deve essere meno di 10 (al crescere del fattore di risposta, ovvero del coefficiente di correzione il quale consente di tenere in considerazione che la taratura è fatta con una determinata sostanza mentre la misura riguarda uno stream diverso, diminuisce la sensibilità).

In relazione alla quantificazione dei composti si deve considerare che il PID ha fattori di risposta distinti anche per lampade di ionizzazione di diversa energia; il grafico seguente fa vedere la quantificazione del propano utilizzando lampade PID di diversa potenza



Criticità nel controllo delle emissioni diffuse e fuggitive

Emissioni fuggitive utilizzo della tecnica OGI (OPTICAL GAS IMAGING TECHNIQUES).

La tecnica permette l'individuazione di perdite con l'uso relativamente semplice di video camere trasportabili a mano. La tecnica consente di realizzare campagne di monitoraggio delle perdite fuggitive in tempi molto ridotti rispetto ad un programma «convenzionale» LDAR.

Un ulteriore vantaggio dell'utilizzo della video camera sta nella individuazione rapida degli emettitori significativi e quindi nella possibilità di manutenzione in tempi ridotti.

Tuttavia ad oggi l'utilizzo della tecnica OGI o «Smart LDAR» ha trovato il maggiore punto di debolezza nella quantificazione delle emissioni. Pur essendo stati derivati dei fattori di emissioni che consentono la stima dell'emissione totale annua la «robustezza» degli stessi non è ancora sufficiente a sostituire il metodo LDAR «classico». A mia conoscenza non c'è nessuno standard ancora pubblicato sia negli Stati Uniti sia in Europa (negli Stati Uniti è stato presentato un protocollo dimostrativo da parte della US EPA Steering Committee for Alternative Leak Detection Work Practices (AWP))

La tecnica fa uso di due tipologie di camera:

1. Con un sistema di luce attivo proveniente dalla video camera che illumina il componente analizzato ed uno scanner registra la luce retro diffusa. La lunghezza d'onda della luce è scelta in modo che sia fortemente assorbita dalle molecole presenti nell'emissione;
2. Con sistema passivo che utilizza la radiazione ambientale per valutare la differenza in calore irraggiato e assorbito dalla nuvola di idrocarburi.

Come nelle video camere convenzionali l'operatore ha la possibilità di «zoommare». Nella modalità «primo piano» l'operatore scansiona i componenti da pochi metri permettendo l'individuazione delle perdite su singoli componenti, nella modalità «panoramica», cambiando la distanza focale, l'operatore può individuare relativamente grandi perdite a distanza di centinaia di metri.

Una applicazione utilizzata in questa ultima modalità è quella di individuare le perdite sui componenti (es. perdite dalle tenute dei serbatoi a tetto flottante, perdite dai supporti dei tetti flottanti, dai «vacuum breakers» ecc) dei grandi serbatoi (modalità che consente di individuare emissioni diffuse).

Una larga varietà di molecole può essere individuata con le tecniche OGI anche se lo strumento non è progettato per individuare singole specie chimiche. La sensibilità della tecnica è influenzata dal tipo di molecola e dalla velocità del vento. Per i composti che chiamiamo VOC presenti in raffineria la sensibilità delle video camere in commercio varia, ma normalmente si attesta poco sotto i 60 g/h (sono riportati in letteratura studi che hanno dimostrato con particolari camere anche sensibilità dell'ordine di 1 g/h in relazione a composti alifatici), soprattutto con molecole aromatiche come il benzene.

Criticità nel controllo delle emissioni diffuse e fuggitive

Emissioni diffuse da sorgente areale

Serbatoi

Il metodo ad oggi largamente utilizzato per la quantificazione delle emissioni di VOC dai serbatoi è l'utilizzo degli algoritmi originariamente sviluppati da API (American Petroleum Institute) applicabili a tipologie di serbatoi che vanno dai tetti flottanti con e senza pontone, tetti flottanti interni, tetti fissi ecc. Il programma sviluppato sugli algoritmi sopradetti è stato accettato da US EPA come strumento da utilizzare per la stima delle emissioni di VOC .

La versione oggi in uso è TANKS 4.09D

Gli algoritmi usano differenti fattori per la varietà di: prodotti staccati, serbatoi, tenute, strutture presenti sul tetto dei serbatoi e condizioni meteorologiche. Ci sono anche opzioni per tener conto dello stato di usura del serbatoio tipo: presenza di ruggine sulle parti interne delle pareti dei serbatoi flottanti o stato di usura delle tenute.

Si sottolinea che API raccomanda di utilizzare gli algoritmi solo in «to properly maintained equipment under normal working conditions».

Una limitazione nell'applicazione del programma sta nel fatto che tra i fattori che ne influenzano il risultato, e che sono legati alla tipologia dei prodotti stoccati, ci sono: la tensione di vapore P_{VA} , che nel programma ha un limite massimo di valutazione alla temperatura di 100 °F (e quindi non considera i serbatoi riscaldati), e il peso molecolare medio del vapore in equilibrio con il liquido nel serbatoio, da inserire come parametro nel programma che, per prodotti idrocarburici liquidi molto complessi, è di difficile calcolo.

Criticità nel controllo delle emissioni diffuse e fuggitive

Sistemi di carico

Le emissioni di VOC possono essere stimate utilizzando algoritmi di calcolo in quanto i parametri più significativi da cui dipendono sono individuabili in:

- tensione di vapore del liquido che si sta caricando (con le limitazioni dette prima);
- Tipo di carico (es. carico dal basso per il riempimento di auto-ferro cisterne)
- Presenza di un sistema di recupero vapori (VRU).

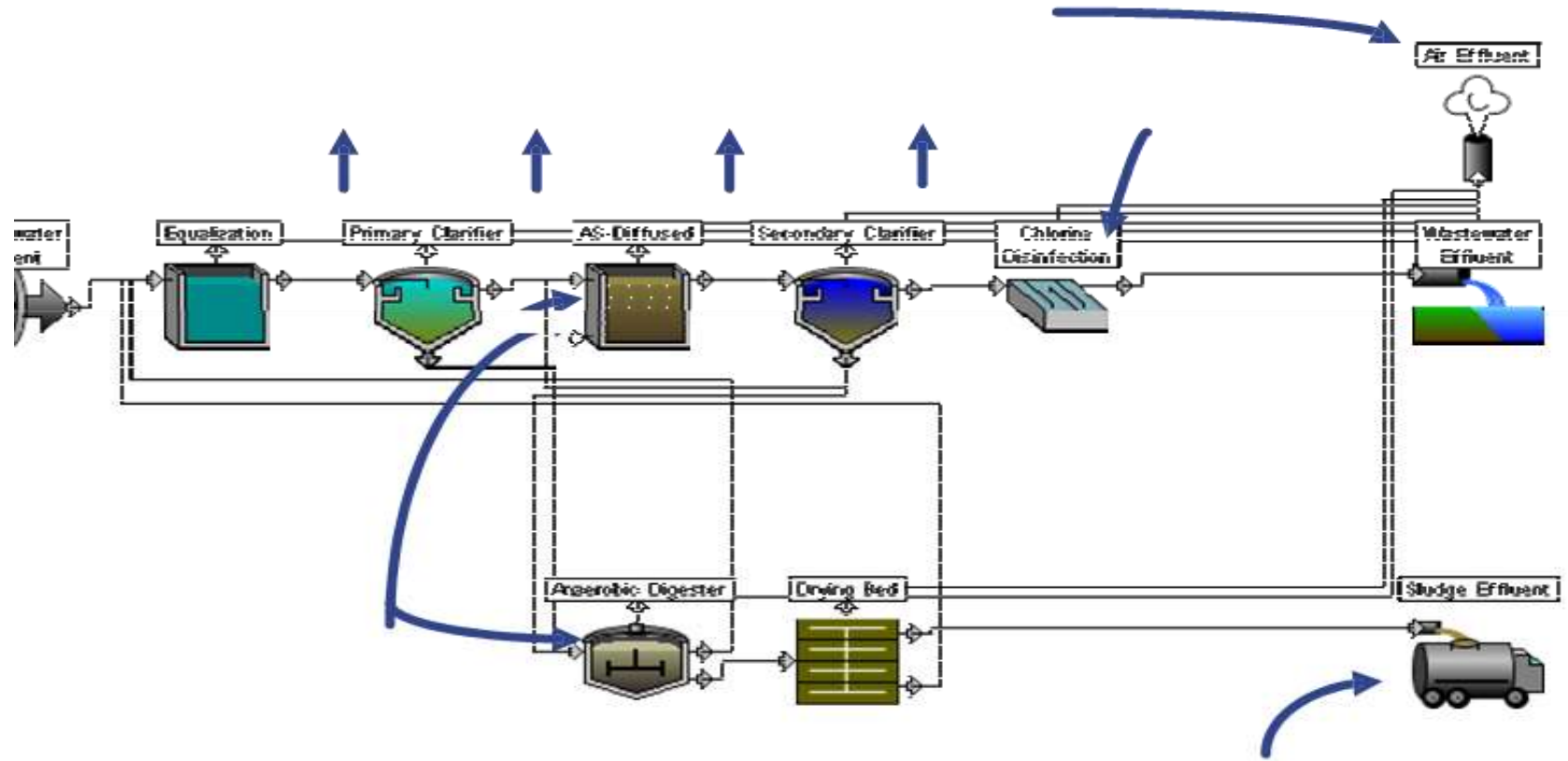
Criticità nel controllo delle emissioni diffuse e fuggitive

Emissioni dai bacini degli impianti di trattamento acque

Le emissioni dai sistemi di separazione olio-acqua variano significativamente con il tempo, dipendendo, ad esempio dall'ammontare e dalla volatilità dell'olio presente, dalla temperatura del refluo, ecc..

Le emissioni possono essere stimate con fattori di emissione, algoritmi estremamente semplici con pochi parametri d'ingresso o con modelli fondati su algoritmi molto complicati.

Esempio di diverse applicazioni di stima delle emissioni sono: il fattore di emissioni di 20 g/m²h (VDI Report No. 2440) per i separatori API e l'utilizzo dei software WATER9, TOXCHEM+ e EPA RWET, che utilizzano algoritmi estremamente complessi che richiedono molti dati di input.

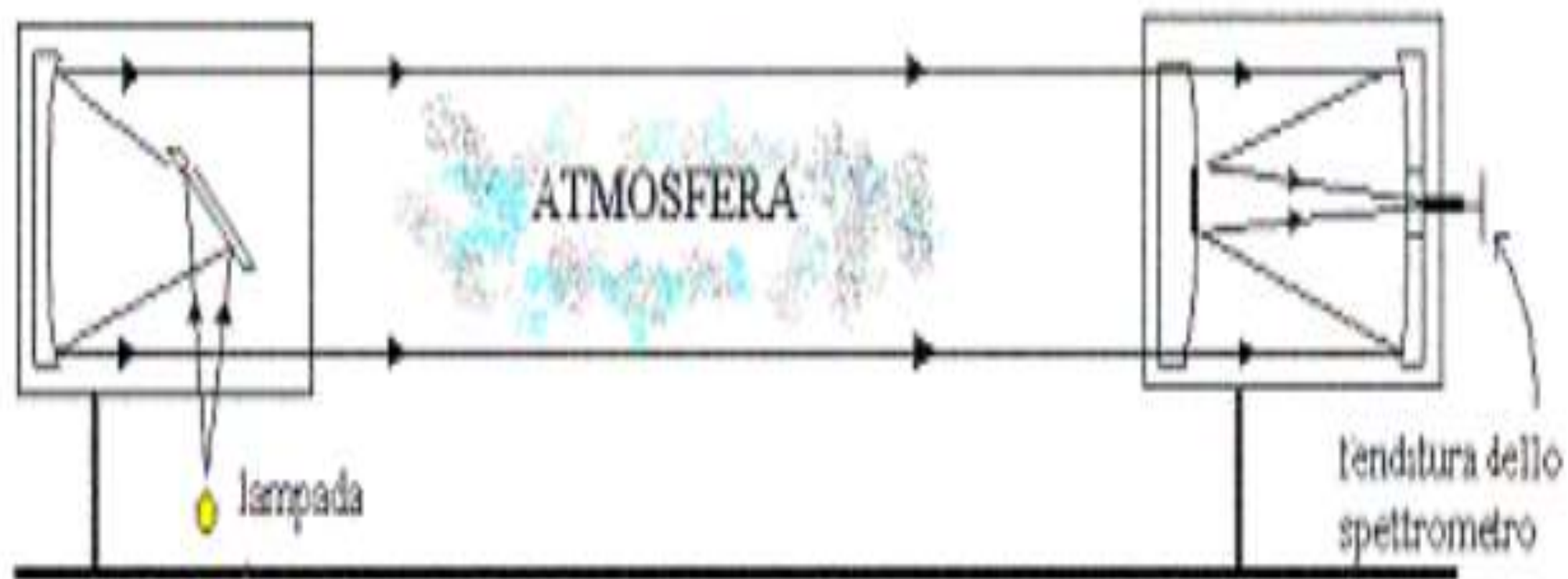


Criticità nel controllo delle emissioni diffuse e fuggitive

Metodiche strumentali per sorgenti areali

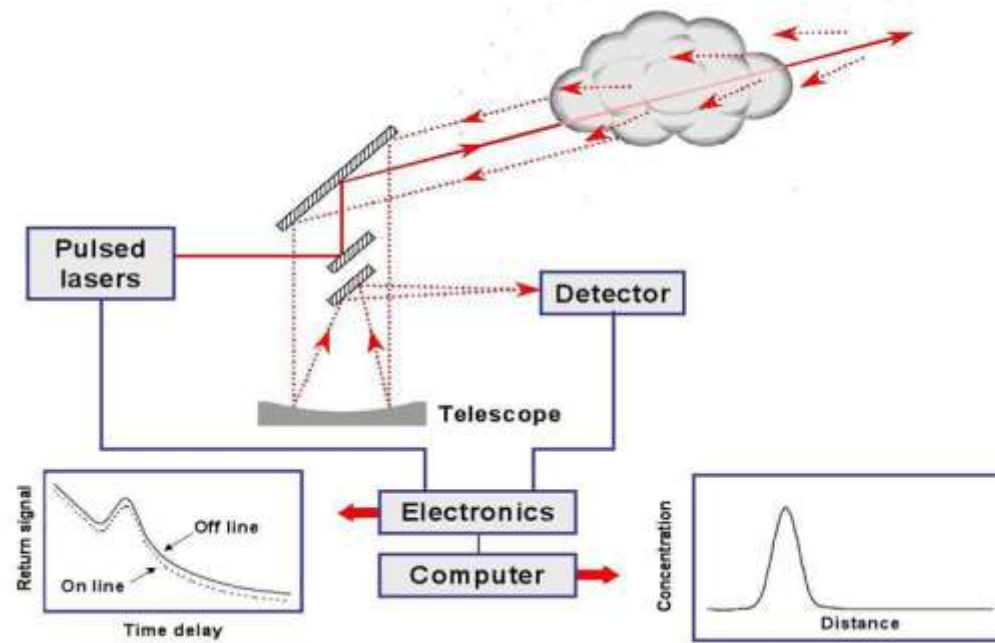
Le metodiche si distinguono in sistemi fissi di misure come i sistemi quali la spettroscopia di assorbimento differenziale (DOAS) o sistemi trasportabili quali il sistema di assorbimento differenziale LIDAR e il sistema ad occultamento del flusso solare (SOF).

Nei sistemi DOAS la sorgente di radiazione artificiale e il ricevitore sono posti ai due estremi della traiettoria ottica di misura, che può andare da qualche metro fino a km. La misura si realizza con un approccio che utilizza la differenza di assorbimento che si ha a due diverse lunghezze d'onda. La DOAS ha numerosi vantaggi determinati dal suo utilizzo degli spettri in forma differenziale: non necessita di calibrazione nelle parti ottiche dal momento che esse mostrano caratteristiche spettrali a banda larga, e questo rende inoltre gli strumenti molto economici; può misurare diversi gas contemporaneamente, dal momento che i profili di assorbimento sono diversi per ogni gas; può misurare assorbimenti molto deboli fino a 10^{-4} , quindi misurare gas in traccia o con assorbimento molto debole. Inoltre la sensibilità della strumentazione può essere notevolmente aumentata utilizzando dei percorsi di misura molto lunghi: in molte applicazioni si usano percorsi anche di km.



DIAL

Questo sistema è basato sulla rivelazione dei fotoni retro diffusi da impulsi laser trasmessi in atmosfera a due lunghezze d'onda differenti. A una lunghezza d'onda (λ_{OFF}) la luce subisce la diffusione ordinaria dalle molecole (diffusione Rayleigh) e dagli aerosol (diffusione Mie), che compongono l'aria mentre, all'altra (λ_{ON}), è anche assorbita dalla molecola in esame. Campionando la radiazione retro diffusa su tempi molto rapidi è possibile avere l'informazione della distanza a cui è avvenuto l'assorbimento e quindi «collocare» la concentrazione. Quindi si usa un laser sintonizzabile per misurare le variazioni della ampiezza del segnale retro diffuso (o ricevuto al Rx) ad una lunghezza d'onda rispetto ad una altra (di riferimento). In questo modo si mettono in evidenza le righe di assorbimento dei vari componenti chimici. La differenza in intensità dei due segnali ricevuti consente di calcolare la concentrazione della molecola di interesse.





3. The NPL DIAL Facility.

SOF (Metodo dell'occultazione solare)

Lo strumento è basato sull'assorbimento da parte di alcuni VOC della porzione infrarossa dello spettro solare. Le misurazioni SOF sono condotte utilizzando uno spettrometro a infrarossi in trasformata di Fourier collegato a un «inseguitore solare». Quest'ultimo è uno specchio che segue il sole e riflette la luce nello spettrometro indipendentemente dalla sua posizione. Dagli spettri solari è possibile ottenere la concentrazione integrata di varie specie molecolari, in mg/m^2 , lungo la colonna attraversata dal raggio tra il sole e lo spettrometro. Per ottenere il flusso è necessario conoscere la media della velocità del vento nella nube analizzata e la sua direzione.

