
Seminario di aggiornamento per ispettori ambientali ISPRA

Roma, 27 maggio 2022

**Emissioni convogliate e fuggitive in atmosfera: prescrizioni e modalità di
monitoraggio nei PMC delle raffinerie soggette ad AIA di competenza statale**

**Roberto Cristofaro
Giorgio Falleni
Pierpaolo Tomai**

*(Si ringrazia la
sezione IPPC per i
contributi)*



Definizioni delle tipologie emissive nel D.Lgs 152/06

Emissione in atmosfera [art. 268, lettera b)]	Qualsiasi sostanza solida, liquida o gassosa introdotta nell'atmosfera che possa causare inquinamento atmosferico e, per le attività di cui all'art. 275, qualsiasi scarico, diretto o indiretto, di Cov nell'ambiente
Emissione convogliata [art. 268, lettera c)]	Emissione di un effluente gassoso effettuata attraverso uno o più appositi punti
Emissione diffusa [art. 268, lettera d)]	Emissione diversa da quella ricadente nella lettera c); per le lavorazioni di cui all'articolo 275 le emissioni diffuse includono anche i Cov contenuti negli scarichi idrici, nei rifiuti e nei prodotti, fatte salve le diverse indicazioni contenute nella Parte III dell'allegato III alla Parte quinta del presente decreto
Emissione tecnicamente convogliabile [art. 268, lettera e)]	Emissione diffusa che deve essere convogliata sulla base delle migliori tecniche disponibili o in presenza di situazioni o di zone che richiedono una particolare tutela
Emissione fuggitiva	le emissioni gassose di sostanze volatili, dovute alle perdite fisiologiche e cioè non accidentali, dagli organi di tenuta degli impianti chimici e petrolchimici *

* Il D.Lgs 152/06 non contiene una definizione di emissioni fuggitive, che vengono esclusivamente citate nel titolo III bis all'art. 29sexies

Monitoraggio delle emissioni convogliate in continuo

Un sistema di monitoraggio in continuo delle emissioni convogliate in atmosfera (SME) può essere definito come l'integrazione tra:

- uno strumento di misura che interagisce con l'effluente monitorato, fornendo un segnale continuo di risposta proporzionale all'unità di misura della grandezza investigata
- un sistema che raccoglie i dati misurati, li storicizza, li archivia e li organizza.

Monitoraggio delle emissioni convogliate in continuo

- Riferimento normativo:
 - Parte Quinta del D.lgs. n. 152/06: “Norme in materia di tutela dell’aria e di riduzione delle emissioni in atmosfera” ed in particolare l’Allegato VI “Criteri per la valutazione della conformità dei valori limite misurati ai valori di emissione”.
- Norme tecniche di riferimento:
 - UNI EN 14181:2015 “Quality assurance of automated measuring systems”
- Manuale/linee guida:
 - ISPRA - Guida tecnica per i gestori dei sistemi di monitoraggio in continuo delle emissioni in atmosfera (SME) - 2013

Monitoraggio delle emissioni convogliate in continuo

- A giugno del 2019 SNPA ha approvato il Piano Operativo di Dettaglio di un Gruppo di Lavoro costituito da ISPRA e dalle ARPA, che prevedeva, alla linea 4.1 l'“Elenco delle possibili Prescrizioni sugli SME a supporto dei procedimenti autorizzativi” da proporre alle Autorità Competenti (A.C.) e agli Enti di Controllo (E.C.), incluse le Agenzie del Sistema Nazionale Protezione Ambiente.
- La linea 4.1 del POD ha proposto:
 - alle A.C. degli indirizzi omogenei e condivisi in ambito nazionale dal SNPA inerenti le principali criticità da evidenziare al fine di permettere di impartire PRESCRIZIONI nei PROVVEDIMENTI AUTORIZZATIVI degli impianti AIA (e non AIA) dotati di SME, per i quali è prevista (o prescritta) la conformità alla norma tecnica UNI EN 14181, al fine di garantire un approccio univoco e trasparente sul territorio nazionale;
 - agli E.C. degli indirizzi omogenei e condivisi in ambito del sistema a rete del SNPA inerenti le principali esplicitazioni delle CONDIZIONI di monitoraggio da prevedere nei PIANI DI MONITORAGGIO E CONTROLLO (PMC), in coerenza con quanto prescritto dall'A.C., degli impianti AIA (e non AIA) dotati di SME, per i quali è prevista (o prescritta) la conformità alla norma tecnica UNI EN 14181, al fine di garantire un approccio univoco e trasparente sul territorio nazionale

Monitoraggio delle emissioni fuggitive

- Il programma LDAR (Leak Detection And Repair) consente il monitoraggio ed il contenimento delle emissioni fuggitive attraverso:
 - l'individuazione di elementi d'impianto quali valvole, flange, fine linea, tenute pompe/compressori/agitatori che possono dare origine a rilasci significativi di sostanze inquinanti
 - la riparazione o la sostituzione di tutti gli elementi d'impianto per i quali sono state individuate delle perdite
- I riferimenti metodologici sono contenuti nel:
 - EPA 453/R-95-017 "Protocol for Equipment Leak Emission Estimates" (November 1995)
 - EPA METHOD 21 (allegato F del protocollo EPA 453/R-95-017);
 - UNI EN 15446 "Measurement of fugitive emission of vapours generating from equipment and piping leaks" (Luglio 2008);
 - Documento ISPRA prot. n. 18712 del 01/06/2011- ALLEGATO H.

Protocollo LDAR



EMISSIONI

Studio preliminare del processo e dei P&Id, ed individuazione delle sorgenti da sottoporre a programma LDAR

Censimento delle sorgenti individuate

Monitoraggio periodico di tutte le sorgenti censite ed **individuazione** delle sorgenti divergenti

Manutenzione delle sorgenti divergenti

Re-monitoring delle sorgenti sottoposte a manutenzione


ABBATTIMENTO DELLE EMISSIONI

Indicazioni riguardanti gli SME ed il protocollo LDAR contenute nelle AIA delle raffinerie di competenza statale

PIC → Sono unicamente elencati i punti di emissione per i quali è prescritto il monitoraggio in continuo ed è presente la prescrizione di attuazione del protocollo LDAR; per le specifiche di monitoraggio la Commissione Istruttoria rimanda al PMC

PMC ↗ Per quanto riguarda gli SME, dal 2019 si osserva un netto cambio di passo consistente nel miglioramento del grado di dettaglio con cui vengono specificate le modalità di monitoraggio in continuo delle emissioni e nella garanzia di un approccio univoco e standardizzato per il comparto raffinerie

PMC ↘ Per quanto riguarda il protocollo LDAR, già dal 2010 sono standardizzate e ben dettagliate le modalità di monitoraggio, in linea con i riferimenti metodologici dell'EPA

Indicazioni contenute nelle AIA di competenza statale per gli SME: stralcio di PMC relativo ad un decreto del 2016 per la Raffineria A

Sistema di monitoraggio in continuo (SMC)

Il Sistema di monitoraggio in continuo delle emissioni ai camini deve essere conforme alla Norma UNI EN 14181:2005 - Assicurazione della qualità di sistemi di misurazione automatici .

Tutte le misure di temperatura e pressione, non essendo possibile reperire norme specifiche applicabili, debbono essere realizzate con la strumentazione che risponda alle caratteristiche di qualità specificate nella tabella seguente.

Tabella 18 - Caratteristiche strumentazione per misura in continuo di temperatura e pressione

Caratteristica	Pressione	Temperatura
Linearità	< ± 2%	< ± 2%
Sensibilità a interferenze	< ± 4%	< ± 4%
Shift dello zero dovuto a cambio di 1 °C ($\Delta T = 10$ °C)	< 3%	< 3%
Shift dello span dovuto a cambio di 1 °C ($\Delta T = 10$ °C)	< 3%	< 3%
Tempo di risposta (secondi)	< 10 s	< 10 s
Limite di rilevabilità	< 2%	< 2%
Disponibilità dei dati	>95 %	
Deriva dello zero (per settimana)	< 2 %	
Deriva dello span (per settimana)	< 4 %	

Indicazioni contenute nelle AIA di competenza statale per gli SME: PMC relativo ad un decreto del 2019 per la Raffineria A

Sono riportate indicazioni dettagliate sulle modalità di monitoraggio, specificando:

- Le modalità di attuazione del controllo di qualità attraverso le procedure QAL2, QAL3 e AST conformemente alla norma UNI EN 14181:2015
- Le norme UNI specifiche da adottare per monitorare parametri quali pressione, temperatura, velocità portata, polveri e mercurio
- Le modalità di validazione delle misure tramite laboratorio accreditato
- I riferimenti all'indice di accuratezza relativo contenuto nell'allegato 6 alla parte V del DLgs 152/06 per la determinazione di portata, ossigeno e vapore acqueo
- I metodi di misurazione per l'assicurazione di qualità e per la determinazione dell'indice di accuratezza relativo
- Le modalità di registrazione e conservazione del dato

Indicazioni contenute nelle AIA di competenza statale per gli SME: PMC relativo ad un decreto del 2019 per la Raffineria A

Nel caso in cui, a causa di problemi al sistema di misurazione in continuo manchino misure di uno o più inquinanti, dovranno essere attuate le seguenti misurazioni:

- per le prime 24 ore di blocco sarà sufficiente mantenere in funzione gli strumenti che registrano il funzionamento degli apparati di depurazione;
- dopo le prime 24 ore di blocco dovrà essere utilizzato un sistema di stima delle emissioni in continuo basato su una procedura derivata dai dati storici di emissione al camino e citata nel manuale di gestione dello SME; il gestore dovrà altresì notificare all'Autorità di Controllo l'evento;
- dopo le prime 48 ore di blocco, estensibili a 72 ore in caso di comprovati problemi di natura logistica e/o organizzativa, dovranno essere eseguite 2 misure discontinue al giorno, della durata di almeno 120 minuti, se utilizzato un sistema di campionamento automatico, o tre repliche, se utilizzato un metodo manuale, per gli stessi parametri soggetti a monitoraggio, in sostituzione delle misure continue.

Per i parametri di normalizzazione ossigeno, temperatura, pressione e vapore d'acqua dopo le prime 48 ore di blocco, estensibili a 72 ore in caso di comprovati problemi di natura logistica e/o organizzativa, dovranno essere eseguite 2 misure discontinue al giorno, della durata di almeno 120 minuti, se utilizzato un sistema di campionamento automatico, o tre repliche, se utilizzato un metodo manuale.

Indicazioni contenute nelle AIA di competenza statale per il protocollo LDAR: PMC relativo ad un decreto del 2019 per la Raffineria A

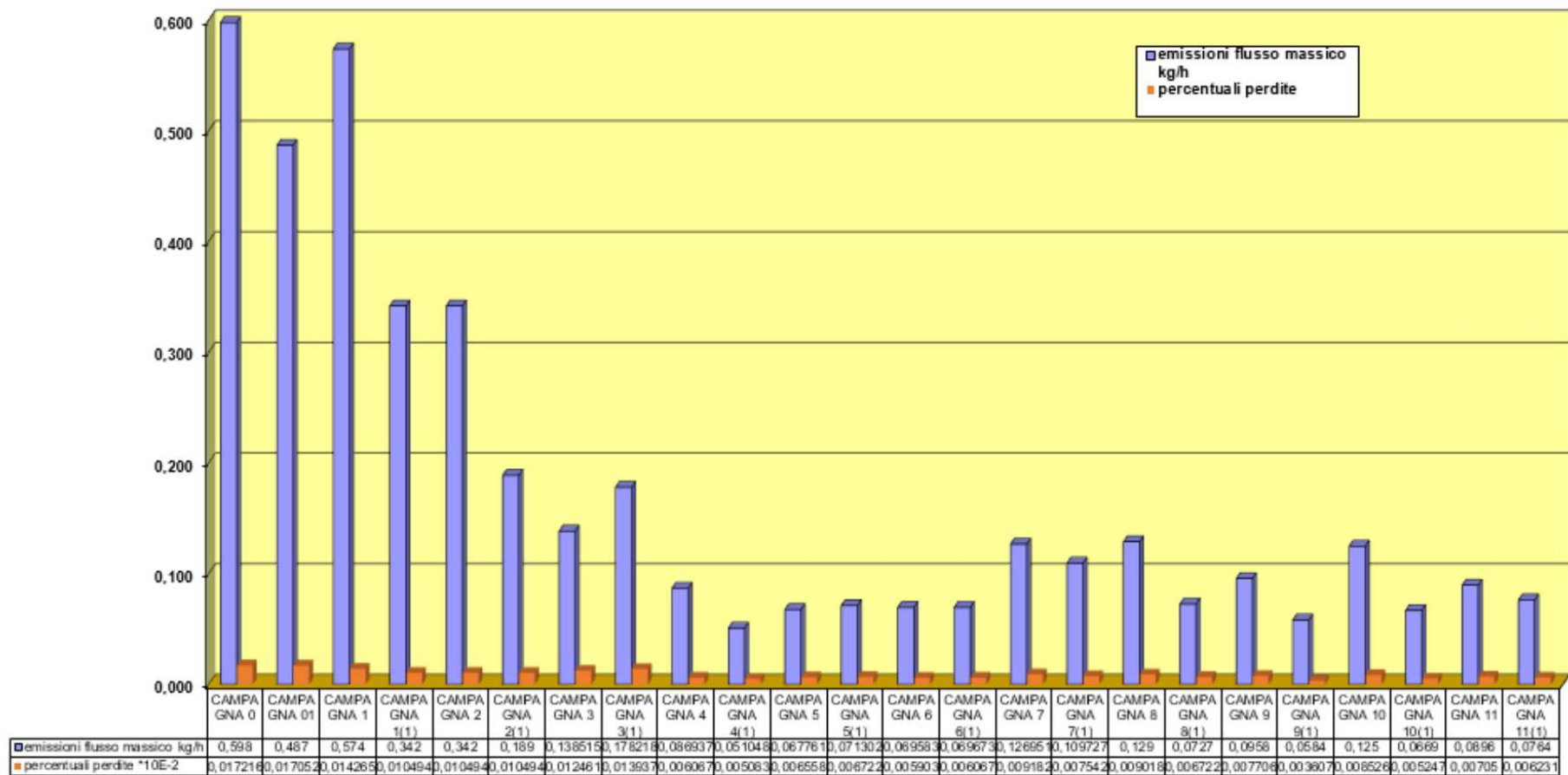
Sono riportate indicazioni dettagliate sulle modalità di monitoraggio, specificando:

- Frequenze dei controlli e tempistiche per gli interventi manutentivi
- Soglie per la definizione di perdita espresse in ppmv di metano

Componenti	ppm V/V di CH ₄
Pompe	5.000
Compressori	5.000
Valvole	3.000
Flange	3.000

- Specifiche relative alla banca dati che il Gestore deve tenere aggiornata (catalogazione delle sorgenti monitorabili, database elettronico, procedure per includere nuove componenti monitorabili, standard costruttivi per nuovi componenti, identificazione del personale, descrizione del programma di formazione del personale, procedure di QA/QC)
- Modalità di Reporting nella Relazione Annuale

Effetto Applicazione Programma LDAR 2014 - 2021



Modalità di monitoraggio nei PMC delle AIA di competenza statale per gli inquinanti atmosferici

Individuazione degli inquinanti pertinenti l'installazione sulla base di trasformazioni energetiche e reazioni chimico-fisiche che avvengono all'interno del ciclo produttivo e sullo storico dei monitoraggi

Obiettivo: garantire l'affidabilità dei dati emissivi

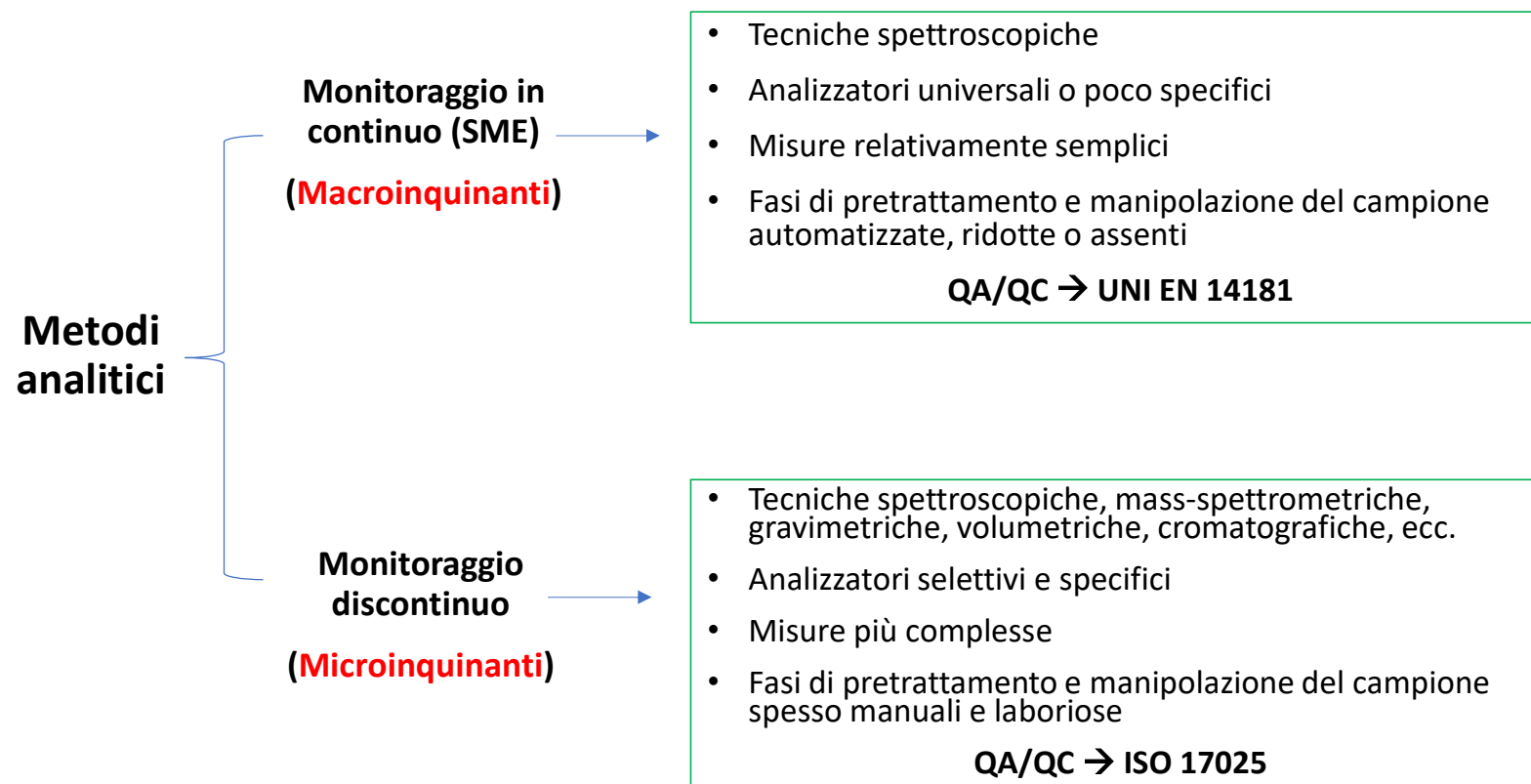
Attività analitiche eseguite in conformità alla ISO 17025 ovvero attraverso metodiche di campionamento e analisi documentate e basate su *norme riconosciute* a livello nazionale od internazionale

È importante affidare le analisi a strutture accreditate che rispondano a requisiti di qualità ed imparzialità

→ Procedure di **QA/QC** a garanzia dell'affidabilità:

- a) campionamento, trasporto, stoccaggio e trattamento del campione;
- b) procedure di misura basate su norme internazionali (CEN, ISO, EPA) o nazionali (UNI, metodi proposti da ISPRA o da CNR-IRSA);
- c) Taratura, determinazione dei limiti di rilevabilità e di quantificazione, calcolo dell'incertezza;
- d) procedure per la predisposizione dei rapporti di prova e per la gestione delle informazioni
- e) manutenzione

Modalità di monitoraggio nei PMC delle AIA di competenza statale per gli inquinanti atmosferici



Monitoraggio in continuo delle emissioni in atmosfera (SME)

Apparecchiature di
misurazione automatica

Campionamento degli effluenti gassosi

Analisi degli inquinanti aerodispersi

Misurazione di parametri operativi: portata/velocità,
O₂, H₂O

Caratteristiche
prestazionali degli
analizzatori

UNI EN 14181

- Corretta installazione della strumentazione
- Test preliminari
- Taratura
- Confronto con un metodo di riferimento (accuratezza)
- Test periodici di QC durante l'esercizio

Monitoraggio in continuo delle emissioni in atmosfera (SME)

Analizzatori
multi-parametrici

Certificati UNI EN 15267

Spettroscopia IR	NO_x (NO + NO₂), SO₂, CO, NH₃, Cloruri e fluoruri inorganici volatili (espressi come HCl e HF), CH₄
Spettroscopia UV	NO_x (NO + NO₂), SO₂
Chemiluminescenza	NO_x (NO + NO₂), NH₃
Ionizzazione di fiamma (FID)	COV totali (COVT)
Laser, dispersione, ecc.	Polveri
Fluorescenza atomica	Hg

Metodi di riferimento nei PMC per il controllo degli SME

Parametro	Riferimento	Metodologia
NO _x	UNI EN 14792	Chemiluminescenza: $NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + hv$; $NO_2 + cat \rightarrow NO$
SO ₂	UNI EN 14791	Assorbimento in soluzione e ossidazione: $SO_2 \xrightarrow{OX} SO_4^{2-} \rightarrow$ cromatografia ionica
CO	UNI EN 15058	Spettroscopia IR non dispersiva
Polveri	UNI EN 13284-1	Metodo gravimetrico
COV (come COT)	UNI EN 12619	Determinazione del carbonio organico totale via ionizzazione di fiamma (FID)
NH ₃	US EPA method CTM-027	Assorbimento in soluzione e cromatografia ionica dello ione ammonio (NH ₄ ⁺)
Cloruri inorganici gassosi (Cl ⁻) espressi come HCl	UNI EN 1911	Assorbimento in soluzione e determinazione mediante cromatografia ionica
Fluoruri inorganici gassosi (F ⁻) espressi come HF	ISO 15713	Assorbimento in soluzione e determinazione potenziometrica
CH ₄	UNI EN ISO 25140	Ossidazione dei COV eccetto CH ₄ e rivelazione FID
	UNI EN ISO 25139	Gas cromatografia e FID
Hg	UNI EN 13211	Assorbimento in soluzione determinazione spettroscopica

Monitoraggio discontinuo

Strumentazione e metodi dedicati per i singoli parametri o per gruppi omogenei

**Laboratori accreditati
ISO 17025**



Campionamento e analisi eseguite da laboratorio accreditato:

- ✓ Fasi operative di campionamento, trasporto, conservazione e manipolazione codificate e tracciabili
- ✓ I criteri di campionamento e conservazione del campione idonei per le differenti classi di analiti
- ✓ Controlli di operabilità ed efficienza della strumentazione usata per il campionamento

Campionamento degli analiti (estrazione): assorbimento/adsorbimento inquinanti

Processi di pretrattamento: desorbimento, reazioni (ossidazioni, riduzioni, funzionalizzazioni), ecc.

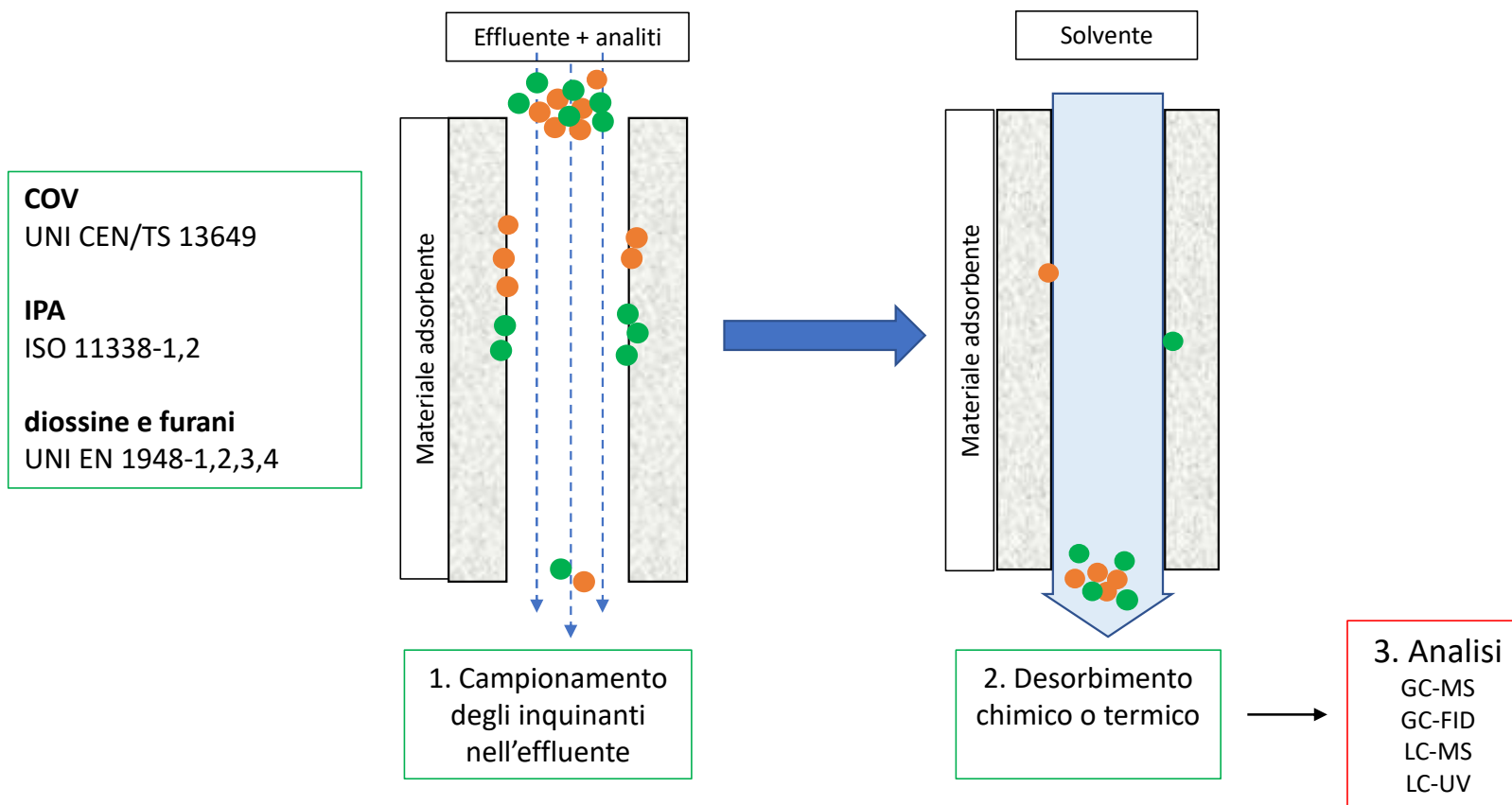
Tempi di attesa maggiori

Personale più specializzato

Maggiore sensibilità e robustezza

Adatti alla determinazione di microinquinanti

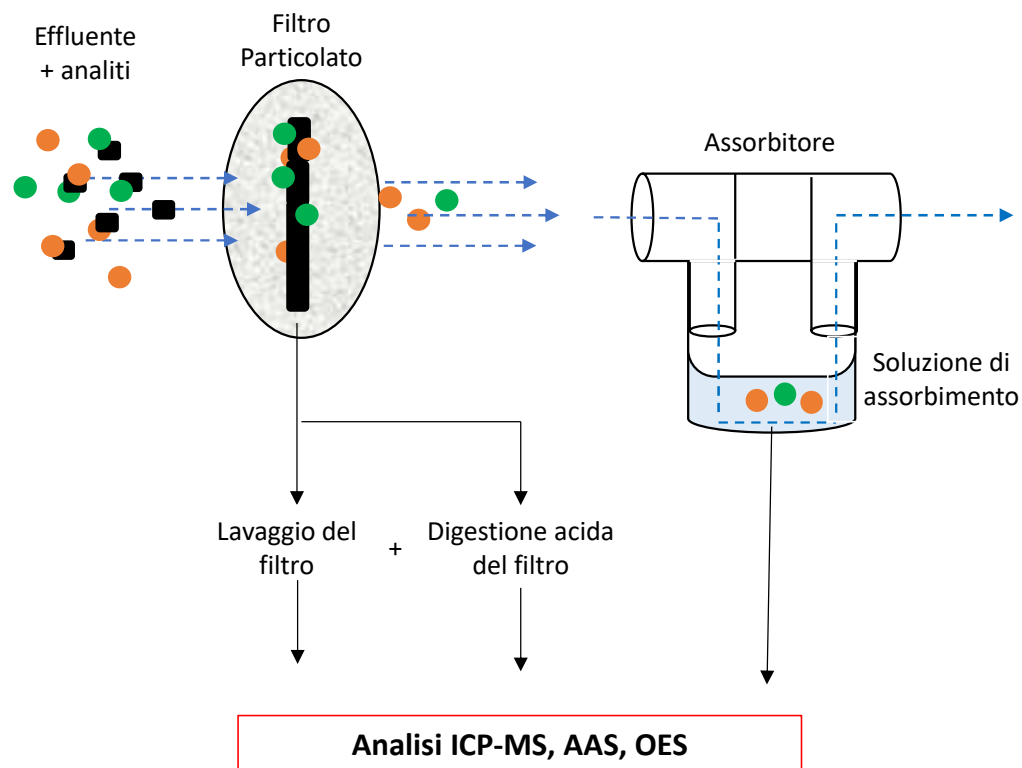
Monitoraggio discontinuo: alcuni esempi



Monitoraggio discontinuo: alcuni esempi

**Antimonio, Arsenico,
Cadmio, Cobalto, Cromo,
Manganese, Nichel,
Piombo, Rame, Tallio,
Vanadio**

UNI EN 14385





Grazie per l'attenzione!

...