

GLI AUTOCONTROLLI DELLE EMISSIONI IN ATMOSFERA IN AIA CON PARTICOLARE RIFERIMENTO AI REQUISITI DI QUALITÀ DEI MISURATORI IN CONTINUO

Seminario CCTATE, 28/04/2023, Roma

Indice della presentazione

- APPLICAZIONE NORMA UNI EN 14181 IMPIANTI SOGGETTI AD AIA STATALE
- ESEMPIO APPLICAZIONE NORMA UNI EN 14181 SETTORE RAFFINAZIONE DEL GREGGIO
- CRITICITA' DETERMINAZIONE NO_x CON CHEMILUMINESCENZA
- CRITICITA' DETERMINAZIONE SO_x CON SISTEMI AUTOMATICI DI MISURAZIONE

APPLICAZIONE NORMA UNI EN14181 IMPIANTI SOGGETTI AD AIA STATALE

Riferimenti Normativi Europei

- **Direttiva 2010/75/EU on Industrial Emissions;**
- Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas (2015);
- Decisione 2014/738/UE che contiene le conclusioni sulle migliori tecniche disponibili (BATC) concernenti la raffinazione di petrolio e di gas, ai sensi della direttiva 2010/75/UE sulle emissioni industriali;
- Performance Standards for Continuous Emission Monitoring Systems – The Environment Agency's Monitoring Certification Scheme (MCERTS), www.mcerts.net
- TGN M2. Monitoring of stack emissions to air. Environment Agency;
- TGN M1. Sampling requirements for monitoring stack emissions to air from industrial installations. Environment Agency;
- TGN M2. Monitoring of stack emissions to air. Environment Agency;
- TGN M1. Sampling requirements for monitoring stack emissions to air from industrial installations. Environment Agency;
- UNI EN ISO 14956. Air quality — Evaluation of the suitability of a measurement procedure by comparison with a required measurement uncertainty;
- UNI EN TS 14793. Intralaboratory procedure for an alternative method compared to a reference method;
- Method Implementation Document (MID 15259) for BS EN 15259:2007, Stationary source emissions – Requirements for the measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report

APPLICAZIONE NORMA UNI EN14181 IMPIANTI SOGGETTI AD AIA STATALE

Riferimenti Normativi Italiani

- Parte quinta del D.Lgs. N. 152/06 e s.m.i. : “ 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” e l’allegato II “ Grandi impianti di combustione” (ex D.M. 21/12/1995);
- D.Lgs. N. 59/05 e s.m.i. : “Attuazione integrale della direttiva 96/61/CE relativa alla prevenzione e riduzione integrate dell’inquinamento”;
- D.M. 31/01/2005: “ Linee guida recanti I criteri per l’individuazione e l’utilizzazione delle migliori tecnologie disponibili (ex art. 3, comma 2, D.Lgs. N. 372/99)” ed in particolare l’Allegato 2 “Linee guida in materia di sistemi di monitoraggio”;
- D.M. 29-1-2007 “Emanazione di linee guida per l’individuazione e l’utilizzazione delle migliori tecniche disponibili, in materia di raffinerie, per le attività elencate nell’allegato I del D.Lgs. 18 febbraio 2005, n. 59. Categoria IPPC 1.2: raffinerie di petrolio e di gas.
- Guida Tecnica per i gestori dei Sistemi di Monitoraggio in continuo delle emissioni in atmosfera (SME). Aggiornamento 2012 (87/2013) redatta da ISPRA.

APPLICAZIONE NORMA UNI EN14181 IMPIANTI SOGGETTI AD AIA STATALE

- La norma UNI EN 14181 descrive le procedure da seguire per garantire la qualità delle misure effettuate con sistemi di monitoraggio in continuo delle emissioni (CEMs) , dimostrandone la loro affidabilità.
- La norma si applica ai soli sistemi di misura e non ai sistemi di acquisizione, raccolta e registrazione dati utilizzati dai CEMs.
- La norma assume che i metodi di riferimento (SRM) non abbiano errori sistematici (BIAS) e che ogni variabilità osservata sia dovuta agli AMS. Tale aspetto rappresenta un punto debole in quanto in alcuni casi l'incertezza associata agli SRM può essere superiore a quella degli analizzatori in continuo delle emissioni (AMS).
- La norma valuta la variabilità dei risultati sperimentali ma non prevede test per la valutazione degli errori sistematici.
- La funzione di taratura nel procedimento QAL 2 viene determinata ipotizzando che la risposta del SRM sia corretta e priva di incertezza.

APPLICAZIONE NORMA UNI EN14181 IMPIANTI SOGGETTI AD AIA STATALE

- La regressione lineare derivante dal confronto dei risultati di SRM ed AMS quando la sua pendenza è compresa tra 0,9 ed 1,1 può mettere in dubbio il fatto che la funzione di taratura debba essere applicata, in quanto i risultati analitici di SRM ed AMS sono affetti entrambi da incertezze.

QAL2 -PROVE IN PARALLELO AMS/SRM

- Per QAL2, bisogna disporre di almeno 15 misure valide (in genere vengono acquisite almeno 18 misure), suddivise su almeno 3 giorni di campionamento, non necessariamente consecutivi, compresi in un periodo massimo di 4 settimane.

APPLICAZIONE NORMA UNI EN14181 IMPIANTI SOGGETTI AD AIA STATALE

- QAL2 è prevista all'installazione di un nuovo AMS e in seguito ogni 5 anni, o ogni 3 anni nel caso degli impianti di incenerimento rifiuti, sulla base della Direttiva UE 2000/76/CE. In determinati casi è possibile prevedere frequenze maggiori:
 - a) in caso di richieste particolari da parte dell'Autorità Competente oppure dello stesso esercente
 - b) ad ogni cambio sostanziale delle condizioni operative dell'impianto (es. modifica del sistema di abbattimento fumi)
 - c) ad ogni cambio sostanziale del sistema di misurazione emissioni (es. sostituzione di uno strumento per la misurazione di un gas)
 - d) in caso di mancato rispetto del range di validità delle rette di calibrazione secondo le indicazioni della norma UNI EN 14181 al paragrafo 6.5
 - e) in caso di fallimento delle prove AST che vengono effettuate negli anni che intercorrono tra una QAL2 e la successiva;

APPLICAZIONE NORMA UNI EN14181 IMPIANTI SOGGETTI AD AIA STATALE

Se si verificano le condizioni di cui sopra e risulta necessario ripetere QAL2, l'autorità competente può autorizzare l'impianto ad eseguire una prova di sorveglianza annuale (AST) anziché una nuova QAL2 se i valori fuori range dell'intervallo di taratura valido rilevati sono sotto il 50 di ELV. A seguito di AST si può effettuare l'estensione previo autorizzazione dell'autorità competente fino al valore di concentrazione massima misurata più estensione del 10 %, purchè il valore del nuovo range di taratura non ecceda il 50 % di ELV;

Si evidenzia che nella versione 2015 della UNI EN 14181 è stato aggiunto il trattamento dei dati eccedente il range di taratura valido nel caso di impianti con funzionamento discontinuo o malfunzionamento dell'impianto; la percentuale dei valori può essere calcolata dalle ultime 168 ore di operatività (1 settimana). Se l'eccedenza dal range di taratura valido è causata da guasti impiantistici, non è dovuta una nuova funzione di taratura a seguito del guasto.

APPLICAZIONE NORMA UNI EN14181 SETTORE RAFFINAZIONE DEL GREGGIO

RAPPORTO QAL2 CAMINO SO1 IMPIANTO DI RAFFINAZIONE GREGGIO

FASI LAVORATIVE CONNESSE ALLE EMISSIONI IN ATMOSFERA DA CAMINO SO1

TOPPING : la carica dell'impianto di distillazione atmosferica (TOPPING) è costituita da petrolio greggio che, dopo un trattamento di dissalazione e un preriscaldamento a spese delle correnti uscenti dall'impianto stesso, viene inviato al forno e successivamente alla colonna di distillazione frazionata che opera a pressione atmosferica e dove avviene la separazione dei prodotti (gas, virgin nafta, kerosene, gasolio e residuo atmosferico). Tutti i prodotti semi lavorati vengono quindi destinati a stoccaggio intermedio per essere successivamente rilavorati presso ulteriori impianti.

VACUUM: la carica dell'impianto di Distillazione sotto vuoto (unità Vacuum) è costituita dal Residuo atmosferico proveniente dalle distillazioni primarie. Il residuo atmosferico viene pertanto inviato in carica al Vacuum dove viene inizialmente preriscaldato a spese delle correnti calde uscenti dall'impianto stesso e successivamente inviato ad un forno e quindi ad una colonna di distillazione operante sotto vuoto.

I prodotti di combustione che afferiscono al camino SO1 provengono da:

B5601 : forno di preriscaldamento grezzo in ingresso a colonna di distillazione: è di tipo a cattedrale a combustione mista (Fuel Gas e Fuel OIL) con surriscaldamento del vapore in convettiva.

B5651: forno di preriscaldamento residuo in ingresso a colonna di vuoto, è di tipo a cattedrale a combustione mista (Fuel Gas e Fuel OIL).

APPLICAZIONE NORMA UNI EN14181 SETTORE RAFFINAZIONE DEL GREGGIO

QAL2 CAMINO SO1 IMPIANTO DI RAFFINAZIONE GREGGIO

Caratteristiche strumentazione analitica installata presso il camino SO1

Parametro Misurato	Produttore	Strumentazione	Campo Misura
CO	ABB	Advance Optima Uras 14	0 - 250 mg/m ³ 0 - 500 mg/m ³
SO ₂	ABB	Advance Optima Uras 14	0 - 2000 mg/m ³
NO	ABB	Advance Optima Uras 14	0-1200 mg/m ³
O ₂	ABB	Advance Optima Magnos106	0 - 10 %V 0 - 25 %V
POLVERI	SICK	OMD41	0 - 100 %Est

APPLICAZIONE NORMA UNI EN14181 SETTORE RAFFINAZIONE DEL GREGGIO

RAPPORTO QAL2 CAMINO SO1 IMPIANTO DI RAFFINAZIONE GREGGIO

Caratteristiche strumentazione del laboratorio e metodi di prova

Gas misurato	Costruttore	Modello	Tecnica di misura	Campo di misura	Metodo
O ₂	Horiba	PG 250	Paramagnetico	0-25 % vol	UNI EN 14789:2006
CO	Horiba	PG 250	NDIR	0-1000 ppm	UNI EN 15058:2006
NO _x	Horiba	PG 250	Chemiluminescenza	0-1000 ppm	UNI EN 14792:2006
SO ₂	-	-	Manuale	-	UNI EN 14791:2006

APPLICAZIONE NORMA UNI EN14181 SETTORE RAFFINAZIONE DEL GREGGIO

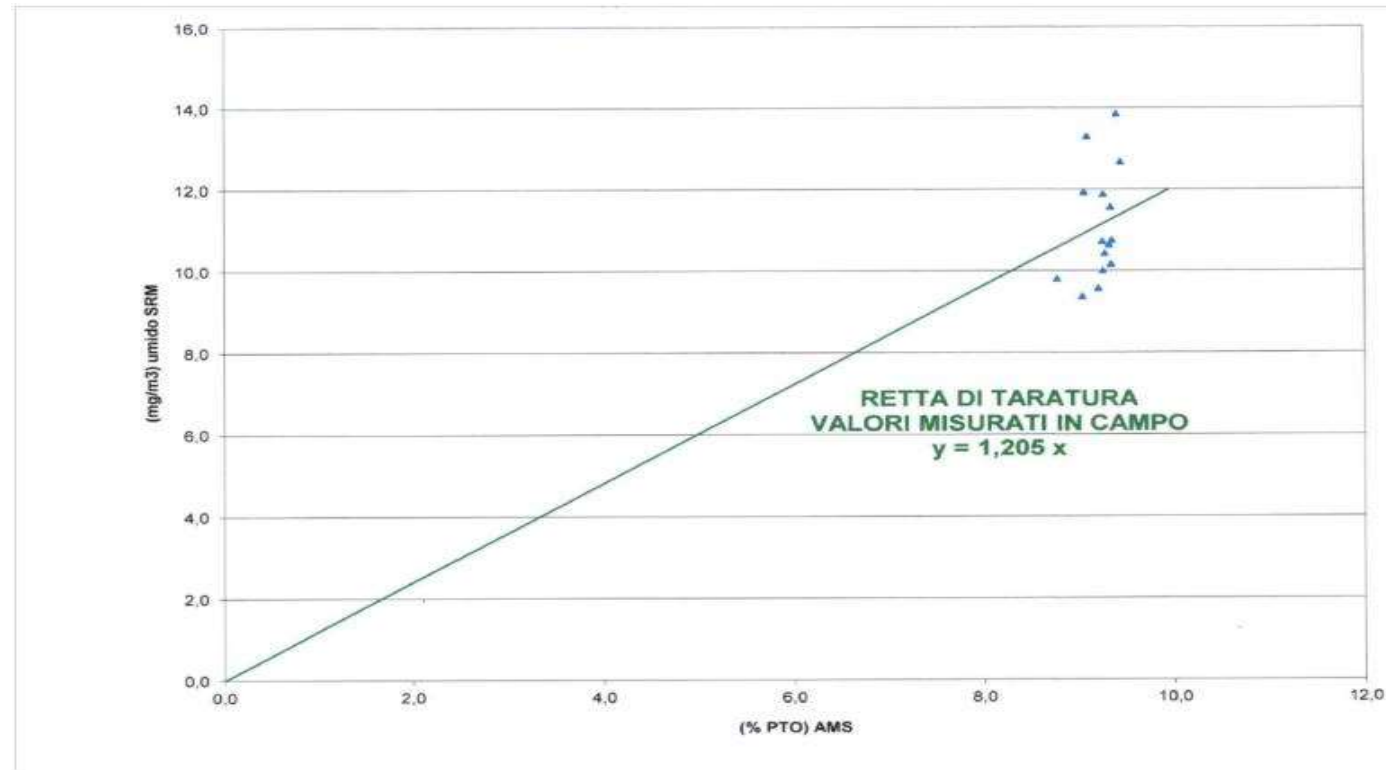
RAPPORTO QAL2 CAMINO SO1 IMPIANTO DI RAFFINAZIONE GREGGIO

Condizioni operative degli impianti di combustione durante le prove (portata combustibile gassoso e olio di raffineria in t/h, potenza termica generata MWt)

Periodo	PCH ₄ (652)	POil (651)	PTG (660)
25/11/2010 Ore 12:00 - 16:00	5,52	5,24	135,47
26/11/2010 Ore 11:00 - 15:00	5,51	5,22	135,10
29/11/2010 Ore 9:00 - 16:00	5,58	5,23	136,27
30/11/2010 Ore 10:00 - 14:00	5,47	5,23	134,67

APPLICAZIONE NORMA UNI EN14181 SETTORE RAFFINAZIONE DEL GREGGIO

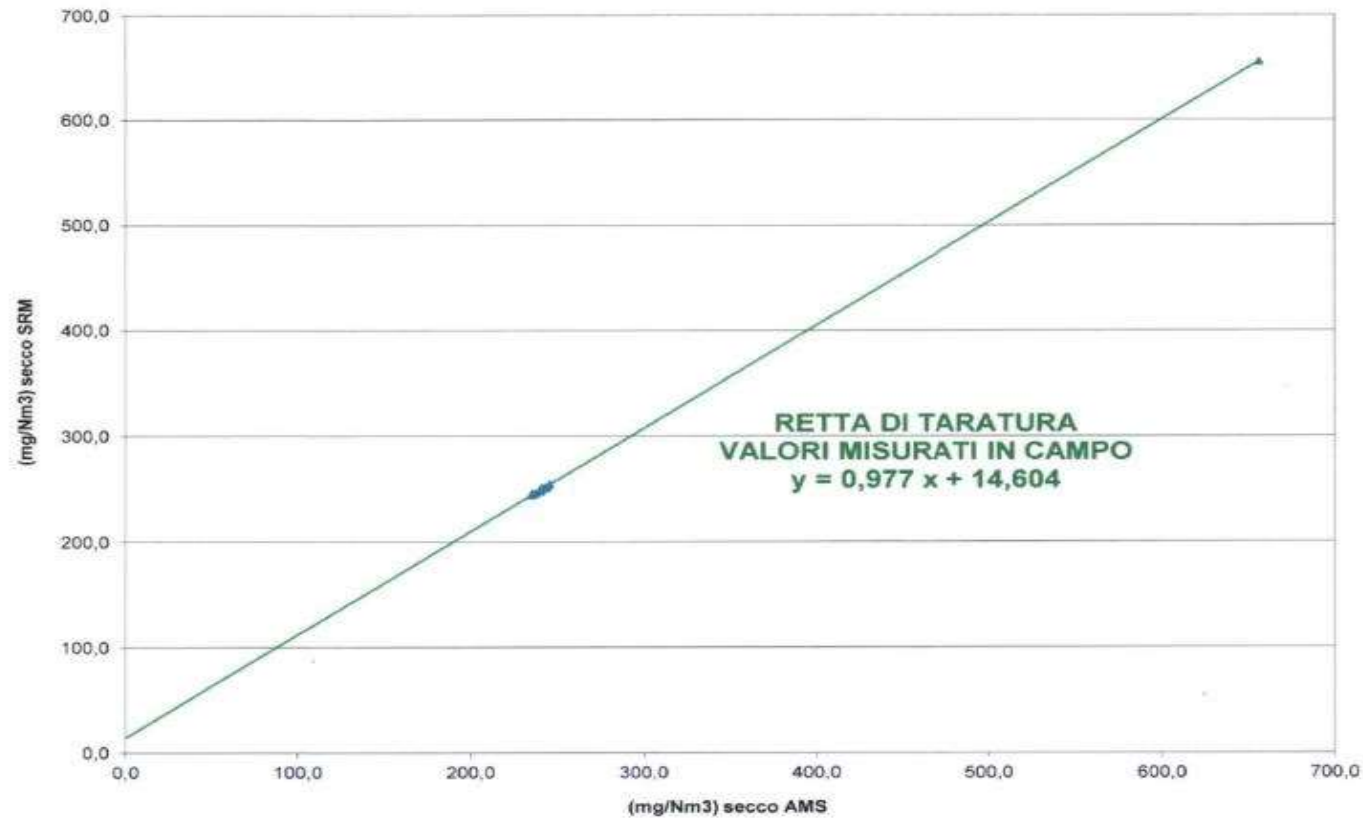
RAPPORTO QAL2 CAMINO SO1 IMPIANTO DI RAFFINAZIONE GREGGIO



Parametro polveri

APPLICAZIONE NORMA UNI EN14181 SETTORE RAFFINAZIONE DEL GREGGIO

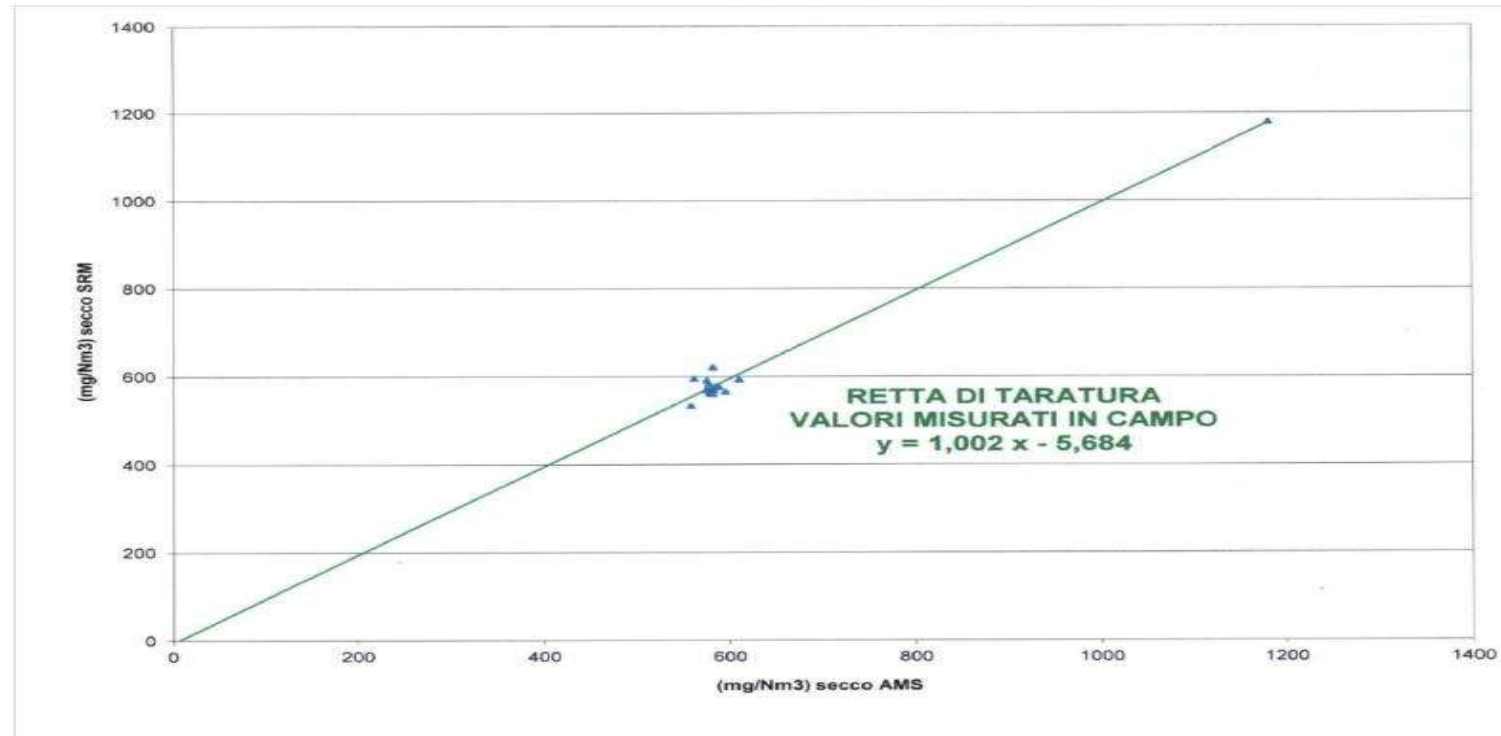
RAPPORTO QAL2 CAMINO SO1 IMPIANTO DI RAFFINAZIONE GREGGIO



Parametro NOx

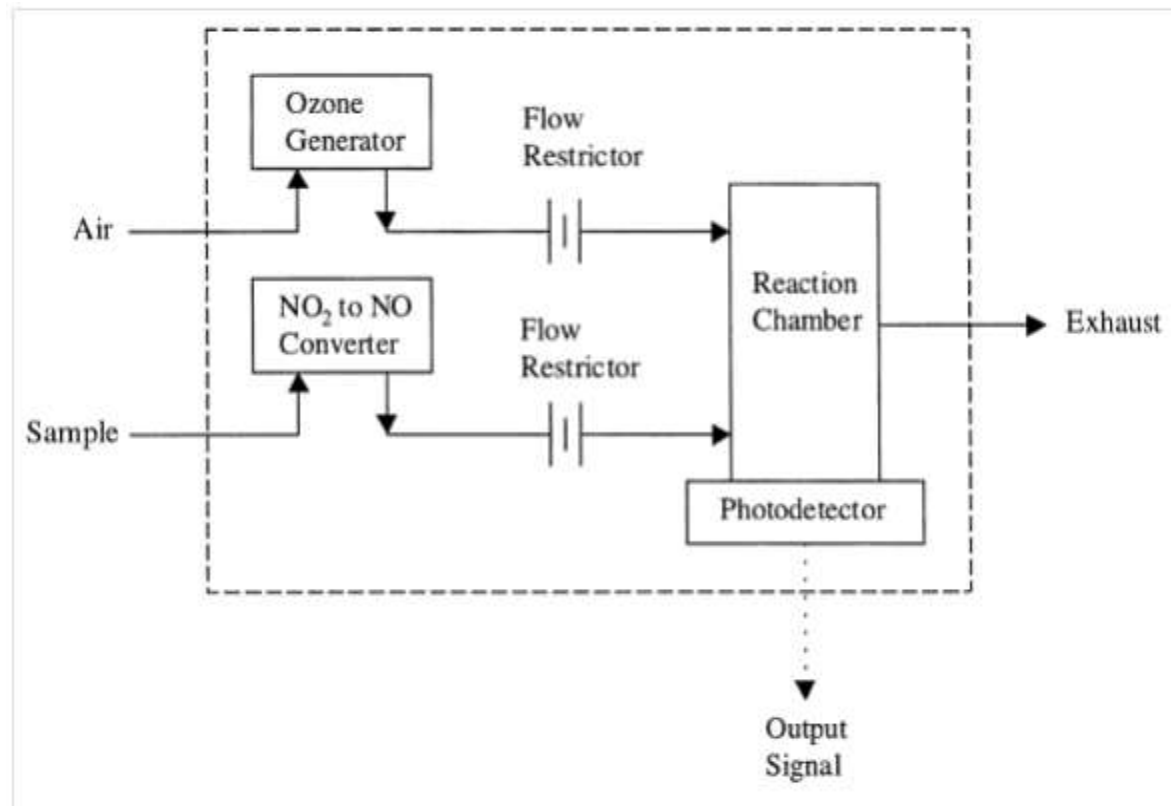
APPLICAZIONE NORMA UNI EN14181 SETTORE RAFFINAZIONE DEL GREGGIO

RAPPORTO QAL2 CAMINO SO1 IMPIANTO DI RAFFINAZIONE GREGGIO



Parametro SO₂

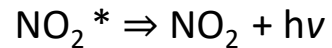
CRITICITA' DETERMINAZIONE NO_x CON CHEMILUMINESCENZA



Analizzatore tipo a chemiluminescenza

CRITICITA' DETERMINAZIONE NO_x CON CHEMILUMINESCENZA

Principio di misura



Normalmente nelle emissioni da combustione di NO_x il rapporto tra NO ed NO₂ è di 95% NO e 5% NO₂; tuttavia può succedere ad esempio in impianti chimici o CTE turbogas con catalizzatore di Ossidazione CO sui fumi, che il valore di concentrazione di NO₂ cresca in maniera considerevole. In tal caso quando si utilizzano sistemi di misura di tipo estrattivo, durante la fase di condizionamento del campione da sottoporre ad analisi (raffreddamento per rimuovere il contenuto di acqua), a causa dell'alta solubilità di NO₂ in H₂O, soprattutto in presenza di consistenti quantità di vapore nei fumi, una certa quantità di NO₂ viene persa per effetto della solubilità in fase acquosa. Pertanto il sistema di raffreddamento dovrà essere progettato in maniera tale da minimizzare l'assorbimento di NO₂ in fase liquida.

CRITICITA' DETERMINAZIONE NO_x CON CHEMILUMINESCENZA

Convertitore catalitico (NO₂ ⇒ NO)

I convertitori catalitici devono essere in grado di convertire almeno il 95% di NO₂ ad NO. Per verificare tale performance si effettua la verifica dell'efficienza di conversione ad esempio secondo le modalità indicate nella norma UNI EN 14789 (ANNEX C). In sostanza si effettuano misure con concentrazioni note di NO₂ / NO iniettate all'ingresso dello strumento e si confrontano i risultati delle misure con le concentrazioni di riferimento.

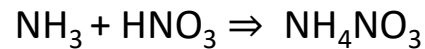
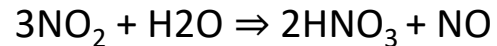
Tipi di convertitori catalitici:

- Al quarzo riscaldato e mantenuto a 850 °C. L'efficienza di conversione è di norma > 96%;
- Al molibdeno (bassa temperatura) mantenuto a 300 °C-400 °C. La sostituzione viene effettuata sulla base delle specifiche del costruttore o sulla base dei risultati del test di efficienza, Base di carbonio vetroso rivestito di molibdeno;
- In acciaio inox (A 316 L) mantenuto a 650 °C con una efficienza di conversione > 97%. Bisogna prestare attenzione se in presenza di NH₃ (sistema De-NOX tipo SCR) in quanto si ha la ossidazione della stessa ad NO, con falsi alti valori di NO;

CRITICITA' DETERMINAZIONE NO_x CON CHEMILUMINESCENZA

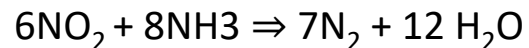
Interferenze per presenza di ammoniaca nei fumi :

Meccanismo di rimozione NO_x per reazione con ammoniaca:



La linea di campionamento deve essere tenuta ad una temperatura superiore a 100 °C per impedire la formazione di NH₄NO₃;

E' opportuno scegliere un convertitore che non promuova le reazioni di riduzione



Gli analizzatori a chemiluminescenza non forniscono misure accurate di NO_x quando si è in presenza di determinate quantità di NH₃ nei fumi (CTE termoelettriche con trattamento SCR dei fumi) ; pertanto sarebbe opportuno effettuare uno scrubber di NH₃ (ad esempio con tecnologie a membrana tipo nafion) prima di pervenire ad analisi di NO_x.

CRITICITA' DETERMINAZIONE SO_x CON SISTEMI AUTOMATICI DI MISURAZIONE

Principio di misura

I sistemi automatici utilizzati per la determinazione di SO₂ sono normalmente di tipo estrattivo e comprendono le seguenti parti:

- sonda di prelievo;
- filtro;
- linea di campionamento;
- sistema di condizionamento;
- strumento di misura (assorbimento IR e UV, fluorescenza UV e celle elettrochimiche).

Gli strumenti di misura maggiormente impiegati per la determinazione di SO₂ negli impianti soggetti ad AIA statale sfruttano il principio di misura di assorbimento NDIR.

Per quanto riguarda la determinazione degli SO₂ per via NDIR, c'è da dire che tale metodica non va bene per la determinazione di miscele gassose che contengono SO₃ perchè tale composto non viene visto dall'analizzatore NDIR . Quando pertanto nelle AIA viene dato il limite alle emissioni in termini di SO_x, è fondamentale la taratura del CEMs con SRM (UNI EN 14791:2006).

CRITICITA' DETERMINAZIONE SO_x CON SISTEMI AUTOMATICI DI MISURAZIONE

Linea di campionamento

E' importante che tutte le parti del sistema di campionamento a monte dell'analizzatore siano fatti di materiale tale da non reagire e/o assorbire SO₂. I componenti che vengono a contatto con SO₂ dovrebbero essere mantenuti a temperatura di almeno 160 °C.

Tale condizione è valida in particolare prima di pervenire al sistema di condizionamento che attua la condensazione previo raffreddamento.

CRITICITA' DETERMINAZIONE SO_x CON SISTEMI AUTOMATICI DI MISURAZIONE

Sistema di condizionamento

Quando vengono usati sistemi di condizionamento per rimuovere il vapor d'acqua per condensazione mediante raffreddamento è importante che il punto di rugiada sia ≤ 4 °C.

Il Punto di Rugiada è la temperatura alla quale l'aria diventa satura di vapore acqueo e cominciano a formarsi gocce d'acqua.

Durante l'esecuzione del campionamento è di fondamentale importanza impostare la refrigerazione in maniera tale da raccogliere tutto il condensabile, quindi gioca un ruolo fondamentale il punto di rugiada della miscela che è funzione della temperatura ed umidità relativa della stessa miscela. Bisognerebbe fare in modo che dato il punto di rugiada il frigo operasse in maniera tale da far trovare la miscela sottoposta al raffreddamento al di sotto di tale punto in maniera tale da essere sicuri che il 100 % del vapore sia condensato in maniera tale da non perdere SO_x in eventuale vapore non condensato.

Quando nella corrente da condizionare vi è presenza di NH₃ nel campione da estrarre c'è il rischio di perdere parte della SO₂ in quanto si ha la formazione di sali di ammonio (solfato di ammonio)

CRITICITA' DETERMINAZIONE SO_x CON SISTEMI AUTOMATICI DI MISURAZIONE

Chimica della soluzioni acquose di SO₂ e relativa solubilità.

La reattività e solubilità della SO₂ in soluzione acquosa è fortemente dipendente dal pH e temperatura.

In soluzione acquosa SO₂ è presente sia in forma disciolta che chimicamente legata sotto forma di H₂SO₃. Conseguentemente con aggiunta di un acido più forte (ad esempio H₂SO₄) la solubilità di SO₂ può essere ridotta a livelli molto bassi.

In presenza di NH₃ nei fumi, l'equilibrio di solubilità a causa della presenza di H₂SO₃ si sposta verso un maggiore assorbimento di SO₂ in soluzione acquosa (per reazione di NH₃ con H₂SO₃). Avviene inoltre in condizioni ossidanti una reazione lenta con ossigeno dell'aria di SO₂ ad SO₃.

SO₃ reagisce con acqua per formare acido solforico in maniera irreversibile. Tali fenomeni sono noti negli impianti che utilizzano tecnologie De-NO_x e combustibili contenenti composti solforati, in quanto si generano fenomeni corrosivi nelle parti metalliche la cui temperatura si trova sotto il punto di rugiada dell'acido. Pertanto, in presenza di NH₃ i sistemi di misura che utilizzano il condizionamento dei fumi da sottoporre ad analisi sono a rischio di sotto-valutare la quantità di SO₂. Per contro, tali perdite possono essere evitate per mezzo di addizione di un acido forte all'ingresso del sistema di condizionamento (ad esempio 10 % di H₂SO₄).

Se il pH del condensato è mantenuto sufficientemente basso (circa 4) si minimizza la quantità di SO₂ che reagisce con SO₃.

Grazie

michele.ilacqua@isprambiente.it