

Emissioni in atmosfera da impianti industriali

Descrizione degli elementi base nel monitoraggio delle emissioni in atmosfera

Seminario CCTATE, 28/04/2023, Roma

Emissioni in atmosfera da impianti industriali

Definizione di inquinamento atmosferico

Le norme della parte quinta del Dlgs 152/2006 art. 268 lettera a) hanno il fine di prevenire/limitare l'inquinamento atmosferico, inteso come:

Tutte le modificazioni dell'aria atmosferica, dovute all'introduzione nella stessa di una o più sostanze in quantità e con caratteristiche tali da ledere o da costituire un pericolo per la salute umana o per la qualità dell'ambiente oppure tali da ledere i beni materiali o compromettere gli usi legittimi dell'ambiente.

Definizione di emissione convogliata e diffusa

Lo stesso Dlgs 152/2006 art. 268 lettera c) e d) definiscono

convogliata una:

«emissione di un effluente gassoso effettuate attraverso uno o più appositi punti» e

diffusa una:

«emissione diversa da quella convogliata».

Emissioni in atmosfera da impianti industriali

D.Lgs.152/2006 parte quinta- Titolo I

Articolo 269, comma 4 - l'autorizzazione stabilisce:

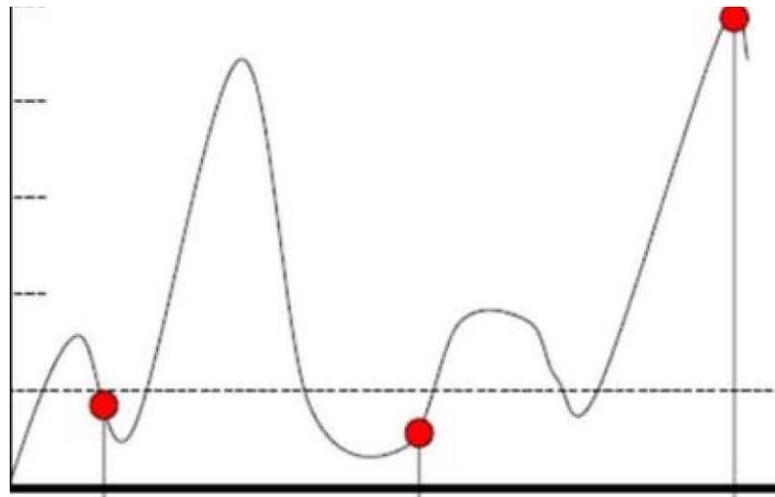
- a) Per le emissioni che risultano tecnicamente convogliabili, le modalità di captazione e di convogliamento
- b) Per le emissioni convogliate o di cui è stato disposto il convogliamento, i valori limite di emissione, le prescrizioni, i metodi di campionamento e analisi. i criteri per la valutazione della conformità dei valori misurati ai valori limite e la periodicità del monitoraggio di competenza del gestore. La quota dei punti di emissione , il minimo tecnico e le portate di progetto tali da consentire che le emissioni siano diluite solo nella misura inevitabile dal punto di vista tecnologico e dell'esercizio; devono essere specificamente indicate le sostanze a cui si applicano i valori limite di emissione, le prescrizioni ed i relativi controlli.
- c) Per le emissioni diffuse, apposite prescrizioni, anche di carattere gestionale, finalizzate ad assicurare il contenimento delle fonti su cui l'autorità competente valuti necessario intervenire.

Emissioni in atmosfera da impianti industriali

Il monitoraggio può essere effettuato per mezzo di:

- Misurazioni discontinue (periodiche) - determinazione della concentrazione degli inquinanti effettuata a specifici intervalli di tempo utilizzando metodi manuali o automatici.
- Misurazioni in continuo - misurazioni effettuate con analizzatori automatici installati in modo permanente sul camino.

Esempio di 3 misurazioni discontinue rispetto al livello ipotetico di emissione di un inquinante



Emissioni in atmosfera da impianti industriali



Emissioni in atmosfera da impianti industriali

I Sistemi di Monitoraggio in continuo delle Emissioni (SME) sono previsti dalla norma per le seguenti tipologie di impianti:

- Grandi impianti di combustione con Potenza Termica Nominale $> 100 \text{ MW}_{\text{termici}}$ (Allegato 2, Parte Quinta D.Lgs. 152/06)
- Impianti soggetti all'art. 275 del D.Lgs. 152/06 (Allegato 3, Parte Quinta, Punto 3.2) con flusso di massa di solventi emesso a camino $> 10\text{Kg/h}$ di COV
- Inceneritori e co-inceneritori di rifiuti (titolo III-bis Parte Quarta D.Lgs. 152/06)
- Impianti per il recupero energetico dei rifiuti non pericolosi (DM 05/02/1998, Allegato 2)
- Altre tipologie di impianti per le quali le BAT Conclusion prevedono il monitoraggio in continuo (esempio: raffinerie, acciaierie, vetrerie, cementifici)
- Impianti a biomasse D.M. 14 aprile 2017 Disciplina delle condizioni di accesso all'incremento dell'incentivazione prevista dal decreto 6 luglio 2012
- Impianti autorizzati con prescrizione, dell'Autorità competente, al Monitoraggio in continuo delle emissioni.

Emissioni in atmosfera da impianti industriali

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.

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.

Emissioni in atmosfera da impianti industriali

Definizioni di VOC secondo US EPA

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”*

Definizioni di VOC secondo European Union

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”*

Emissioni in atmosfera da impianti industriali

Appare chiaro che già a livello di definizione esiste una notevole difficoltà nell'identificare quali composti appartengono ai VOC; questa classe di inquinanti può potenzialmente includere un «grandissimo» 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 del, potenzialmente, vastissimo numero di VOC nel secondo e terzo il metano è incluso ma tutti i composti sono espressi, per convenzione, come carbonio (non come specifiche molecole).

Emissioni in atmosfera da impianti industriali

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 relative alle emissioni diffuse e fuggitive sono:

Emissioni in atmosfera da impianti industriali

EN 15445:2008	Fugitive and diffuse emissions of common concern to industry sectors – Qualification of fugitive dust sources by reverse dispersion modelling
EN 15446:2008	Fugitive and diffuse emissions of common concern to industry sectors – Measurement of fugitive emission of vapor generating from equipment and piping leak
EN 17628:2022	Fugitive and diffuse emissions of common concern to industry sectors - Standard method to determine diffuse emissions of volatile organic compounds into the atmosphere

Emissioni in atmosfera da impianti industriali

Il particolato fine (Particulate Matter PM) è costituito da particelle solide e liquide aventi diametro equivalente aerodinamico variabile fra 0,1 e circa 100 μm che tendono a rimanere sospese in aria. Il termine PM_{10} (anche dette frazione toracica) identifica le particelle di diametro aerodinamico inferiore o uguale ai 10 μm (1 μm = 1 millesimo di millimetro per fare un esempio il diametro medio di un capello è dell'ordine di 500 μm), il termine $\text{PM}_{2.5}$ (anche dette frazione respirabile) è relativo alle particelle con diametro aerodinamico inferiore o uguale ai 2.5 μm .

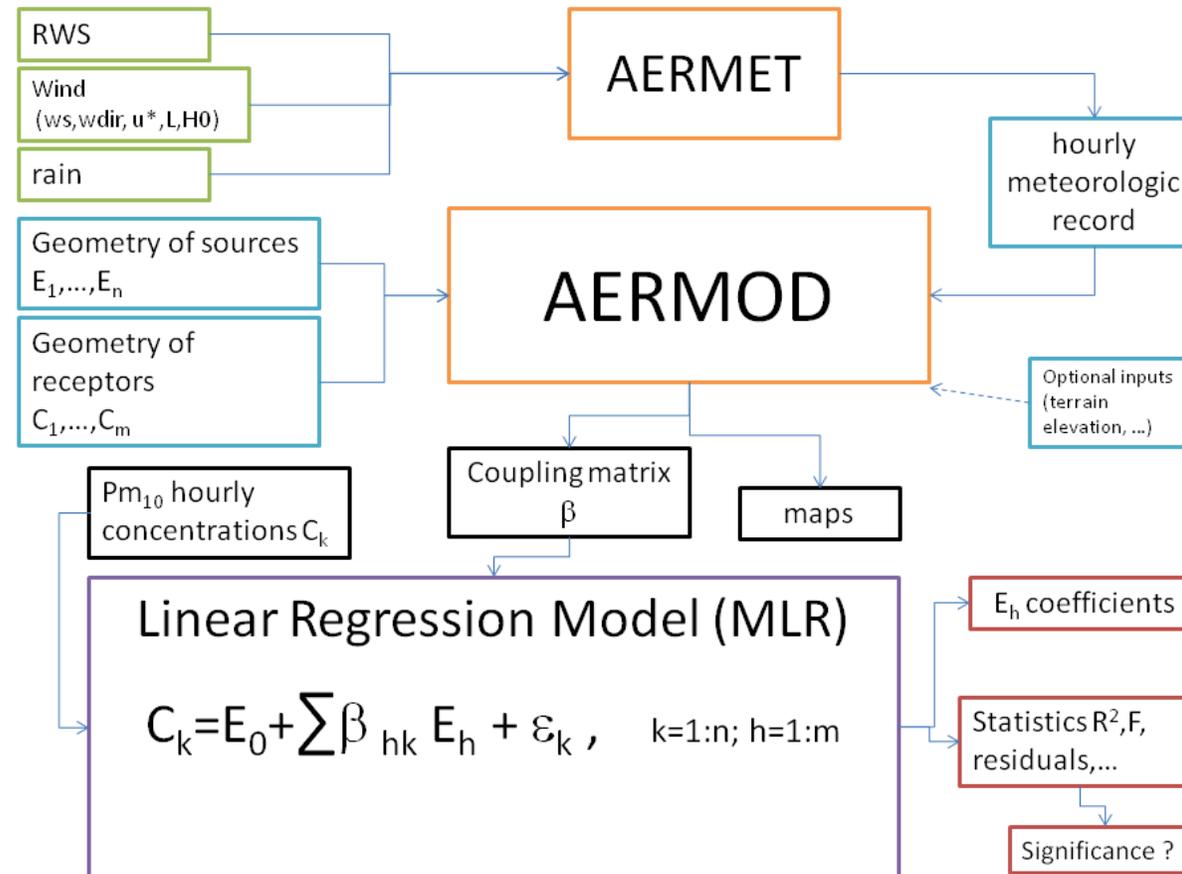
Il diametro è definito equivalente al diametro di una particella sferica avente densità unitaria (1 g cm^{-3}) e un comportamento aerodinamico uguale (ad esempio stessa velocità di sedimentazione) a quello della particella considerata, nelle stesse condizioni di temperatura, pressione e umidità.

Emissioni in atmosfera da impianti industriali

La norma EN UNI 15445 fa da riferimento per il “source apportionment” da emissioni fuggitive/diffuse in ambito industriale, accoppiando un modello di dispersione ad una regressione lineare multipla. Prevede l’utilizzo di un modello di dispersione atmosferica per simulare l’accoppiamento tra una serie di sorgenti e un insieme di recettori (problema diretto). Dopo di ciò, occorre risolvere un problema inverso che consiste nello stimare le emissioni delle sorgenti che meglio approssimano il campo osservato. In generale questo tipo di problemi è molto complesso dal punto di vista matematico, in quanto non è in genere garantita l’esistenza né l’unicità della soluzione, che inoltre mostra una notevole sensibilità dalle condizioni al contorno.

Nell’approccio proposto da Fushimi, il problema si può enunciare in maniera molto semplice in base alla equazione sotto riportata dove: C_k è la concentrazione dell’inquinante considerato misurata al recettore, E_0 è il fondo naturale, β_{hk} è il coefficiente di accoppiamento tra recettore e la sorgente e E_h sono le h sorgenti possibili

Emissioni in atmosfera da impianti industriali



Emissioni in atmosfera da impianti industriali

Norma EN 15446:2008 (simile a EPA-21 method & EPA-453/R-95-017)

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.

Emissioni in atmosfera da impianti industriali

Norma EN 15446:2008

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

Per ottenere la mass emission rate (ER) 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).

Emissioni in atmosfera da impianti industriali

Norma EN 15446:2008

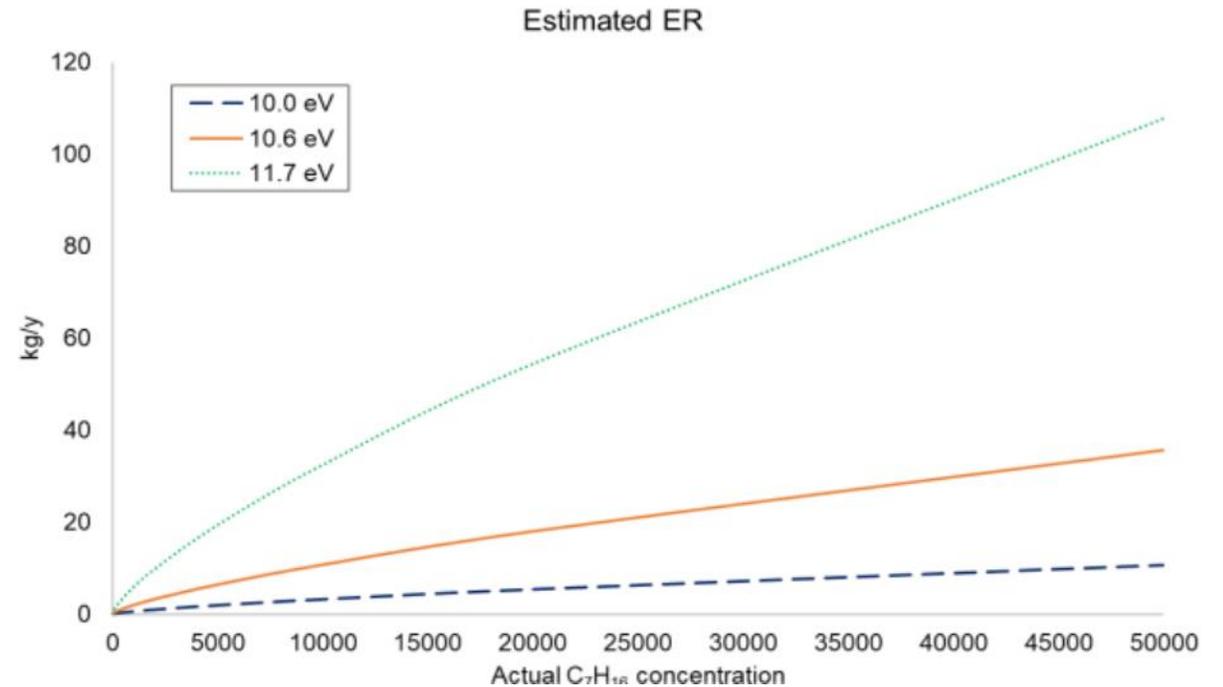
Lo standard pur individuando un metodo, l'EPA method 21, non individua uno specifico detector da utilizzare nello strumento portatile (anche se sono in uso molti FID) ma l'importante è che lo stesso sia sensibile ai composti eventualmente presenti nella perdita. Oltre al FID è utilizzato anche il Photo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

Emissioni in atmosfera da impianti industriali

Norma EN 15446:2008

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



Emissioni in atmosfera da impianti industriali

Norma EN 17628:2022 - 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».

Emissioni in atmosfera da impianti industriali

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

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 «zoomare». 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.

Emissioni in atmosfera da impianti industriali

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

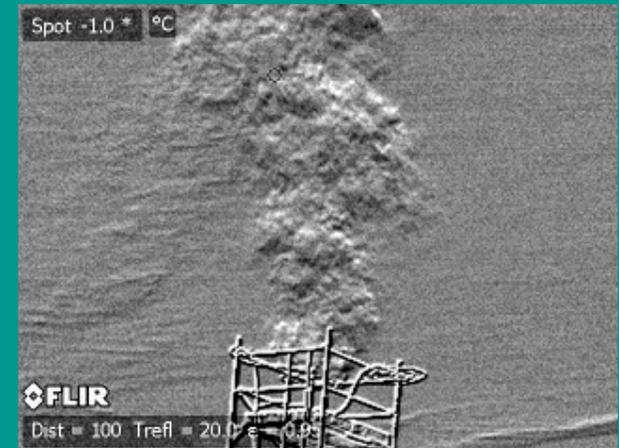
Una applicazione utilizzata in questa ultima modalità è quella di individuare le perdite sui componenti (es. perdite dalle tenute dei serbatoi a tetto flottante, perdite dai supporti dei tetti flottanti, dai «vacuum breakers» ecc) dei grandi serbatoi; modalità che consente di individuare emissioni diffuse.

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.

Emissioni in atmosfera da impianti industriali



Esempio di optical gas imaging camera
e di cosa si vede
(sono in commercio molte altre marche
di video camera)



Emissioni in atmosfera da impianti industriali

Norma EN 17628:2022 - Stima delle emissioni diffuse da sorgente areale con l'uso di algoritmi

Emissioni da sorgenti areali con l'uso del calcolo della dispersione inversa

Per la modellazione della dispersione inversa (RDM), le misurazioni della concentrazione vengono eseguite sottovento rispetto alla fonte. Le quantità meteorologiche vengono determinate e si traggono conclusioni, con l'aiuto di calcoli di dispersione, sull'emissione e, se necessario, sulla struttura delle emissioni. Quindi, il principio è che la modellazione è invertita rispetto al metodo classico di calcolo della dispersione degli inquinanti che, normalmente, è eseguita dalla sorgente verso i punti di ricaduta. Pertanto, è anche chiamato calcolo della dispersione inversa. Il metodo RDM è in grado di determinare un'ampia gamma di VOC nonché la dispersione di polveri. A seconda dei metodi di misurazione ambientale convenzionali disponibili, che sono effettuati sottovento alla sorgente, è possibile modellare: COV totale, metano, etano, etene, etilene, metanolo, benzene, toluene, xilene e altri.

Emissioni in atmosfera da impianti industriali

Stima delle emissioni diffuse da sorgente areale con l'utilizzo di algoritmi

Emissioni da sorgenti areali con l'utilizzo del calcolo della dispersione inversa

Da questi dati e dalle misure meteorologiche si possono derivare i flussi di massa dell'emissione, prodotti dalla modellazione a dispersione inversa. L'incertezza dipende dall'incertezza di misura delle misure di VOC sottovento/sopravento, dalla complessità del sito industriale, che significa complessità della modellazione del campo eolico e della modellazione della dispersione.

Emissioni in atmosfera da impianti industriali

Norma EN 17628:2022 - Metodiche strumentali per sorgenti areali

Le metodiche sono il sistema di assorbimento differenziale LIDAR e il sistema ad occultamento del flusso solare (SOF).

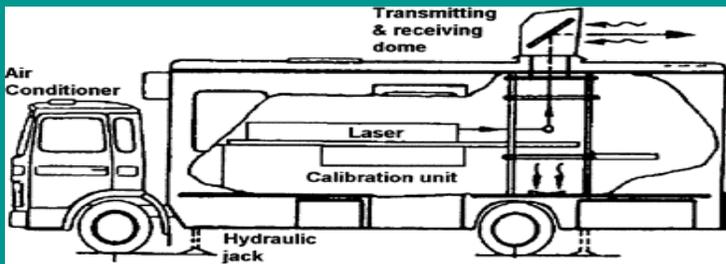
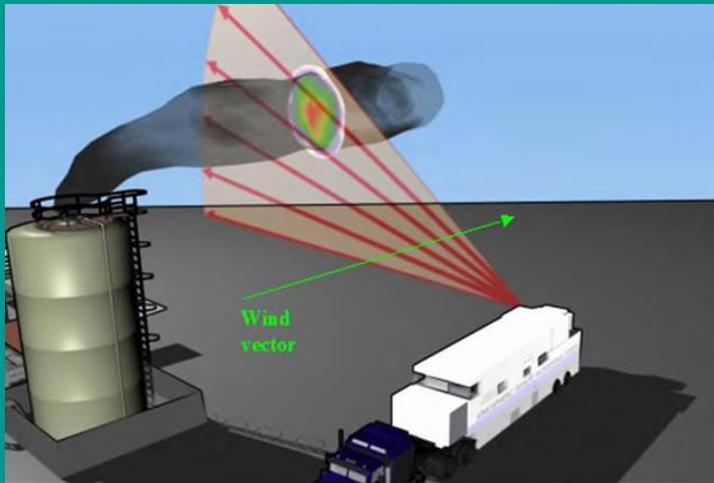
Emissioni in atmosfera da impianti industriali

Metodiche strumentali per sorgenti areali

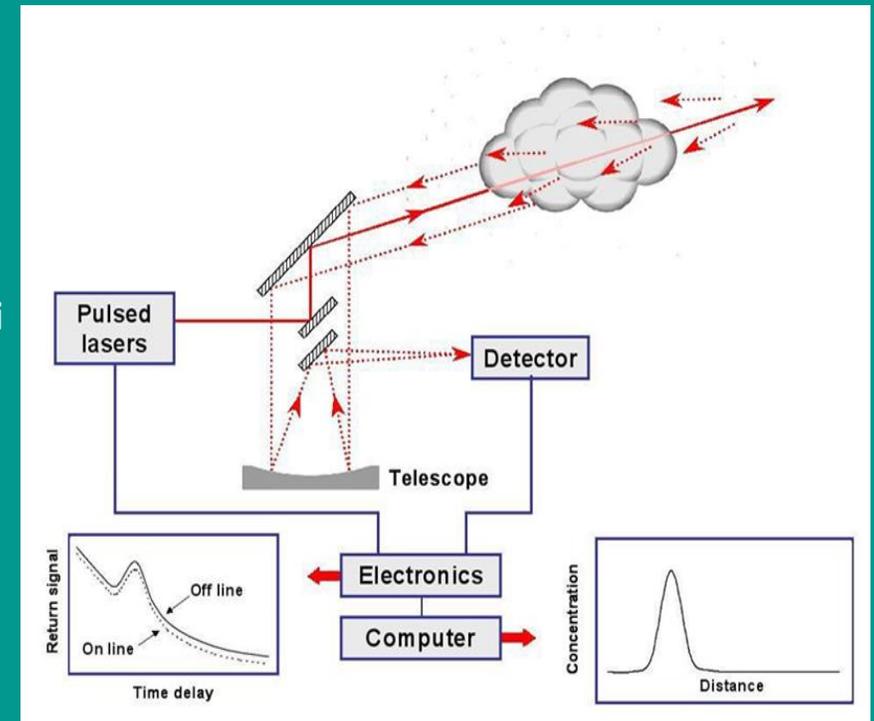
Sistemi DIAL (Differential Absorption Lidar)

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. La concentrazione è ottenuta calibrando il sistema attraverso l'attenuazione della luce laser da parte di un gas di concentrazione nota a fissata lunghezza d'onda e percorso ottico.

Emissioni in atmosfera da impianti industriali



Esempi di applicazione strumentazione DIAL: caso di misura lungo un plume e schema di principio per l'allineamento di misura



Emissioni in atmosfera da impianti industriali

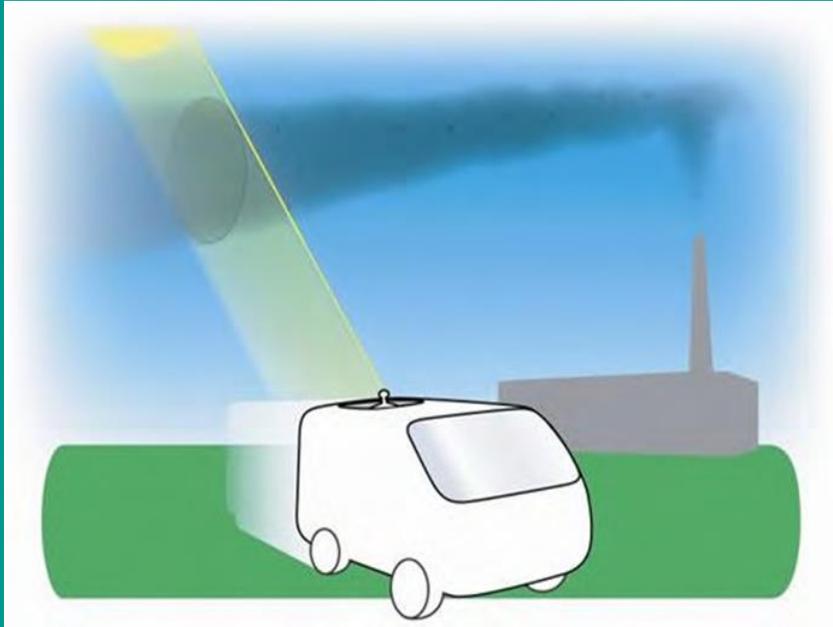
Emissioni diffuse da sorgente areale con l'utilizzo di misure

Metodiche strumentali per sorgenti areali

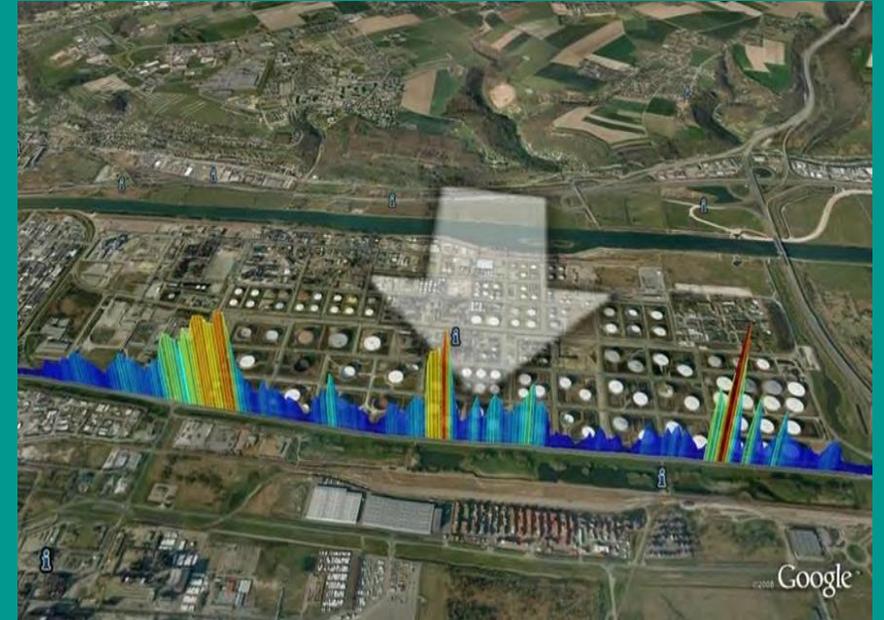
Sistemi SOF (Metodo dell'occultazione solare)

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.

Emissioni in atmosfera da impianti industriali



Esempi di applicazione strumentazione SOF: caso di misura lungo un plume e su un transetto lungo i bordi di una raffineria



Grazie