

# Misure alle emissioni

## Esposizione di due casi studio

### Caso 1

Determinazione di NO/NO<sub>x</sub>/NO<sub>2</sub> con  
strumenti a chemiluminescenza  
Stabilità NO<sub>2</sub> e linee di trasporto

## Caso 2

# Valutazione in campo dell'efficienza di campionamento degli effluenti

Misura di O<sub>2</sub> uscita pompa e al camino

Misura del tenore di vapore acqueo al prelievo.

Utili verifiche o fatica sprecata

Quando applicarle....

Come interpretarle....

## Caso 1

# Determinazione di NO/NO<sub>x</sub>/NO<sub>2</sub>

## Principio di misura chemioluminescenza

### Strategia di campionamento:

Un dispositivo di aspirazione e condizionamento dei fumi che fornisce il gas prelevato dal camino a **due** analizzatori tramite un raccordo a “T”

Dalle misure si ottengono le concentrazione in ppm di

Strumento 1

NO

Strumento 2

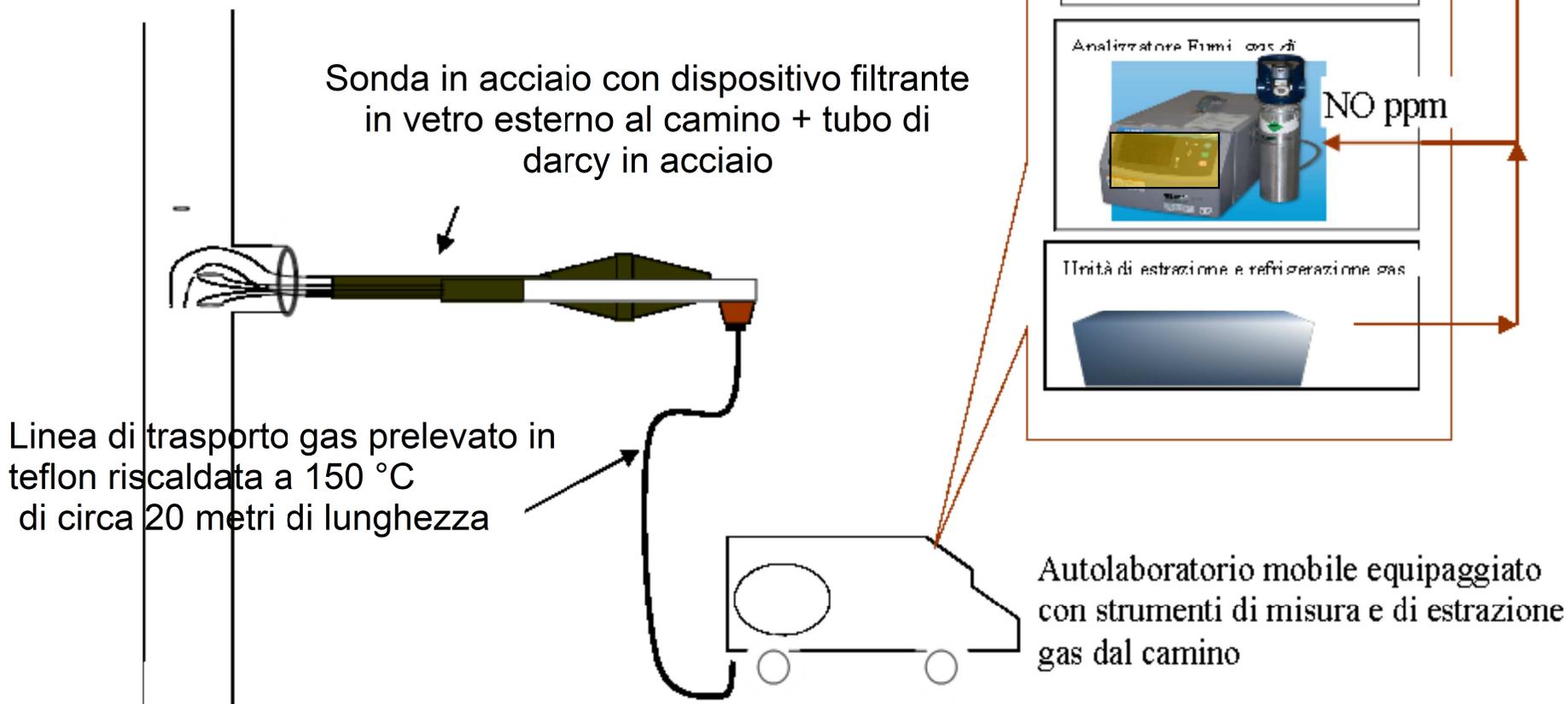
NO<sub>x</sub>

dopo riduzione  
di NO<sub>2</sub> in NO

direttamente

NO<sub>2</sub>

calcolato per differenza dei primi due



## -Valori di riferimento forniti da RSE/ISPRA

### ➤ I Assetto

NO<sub>x</sub>            110 ppm

NO              75 ppm

NO<sub>2</sub>            35 ppm

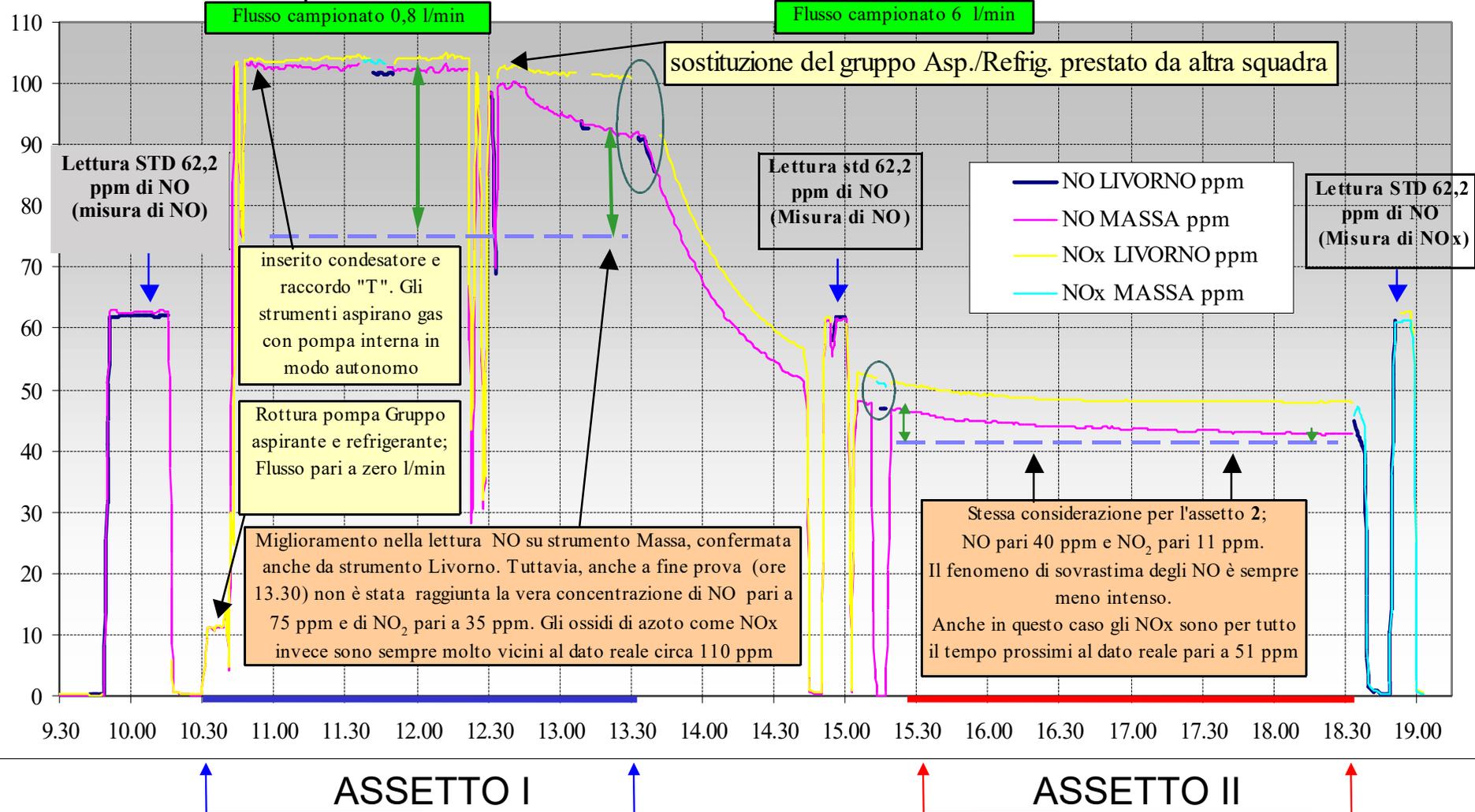
### II Assetto

51 ppm

40 ppm

11 ppm

Andamento parametri NO/NOx il 29.10.2015 c/o LOOP-RSE - Milano - Bocc. 2 Livorno/Massa



# Caso 2

## Valutazione in campo dell'efficienza di campionamento degli effluenti

Misura di O<sub>2</sub> uscita pompa e al camino

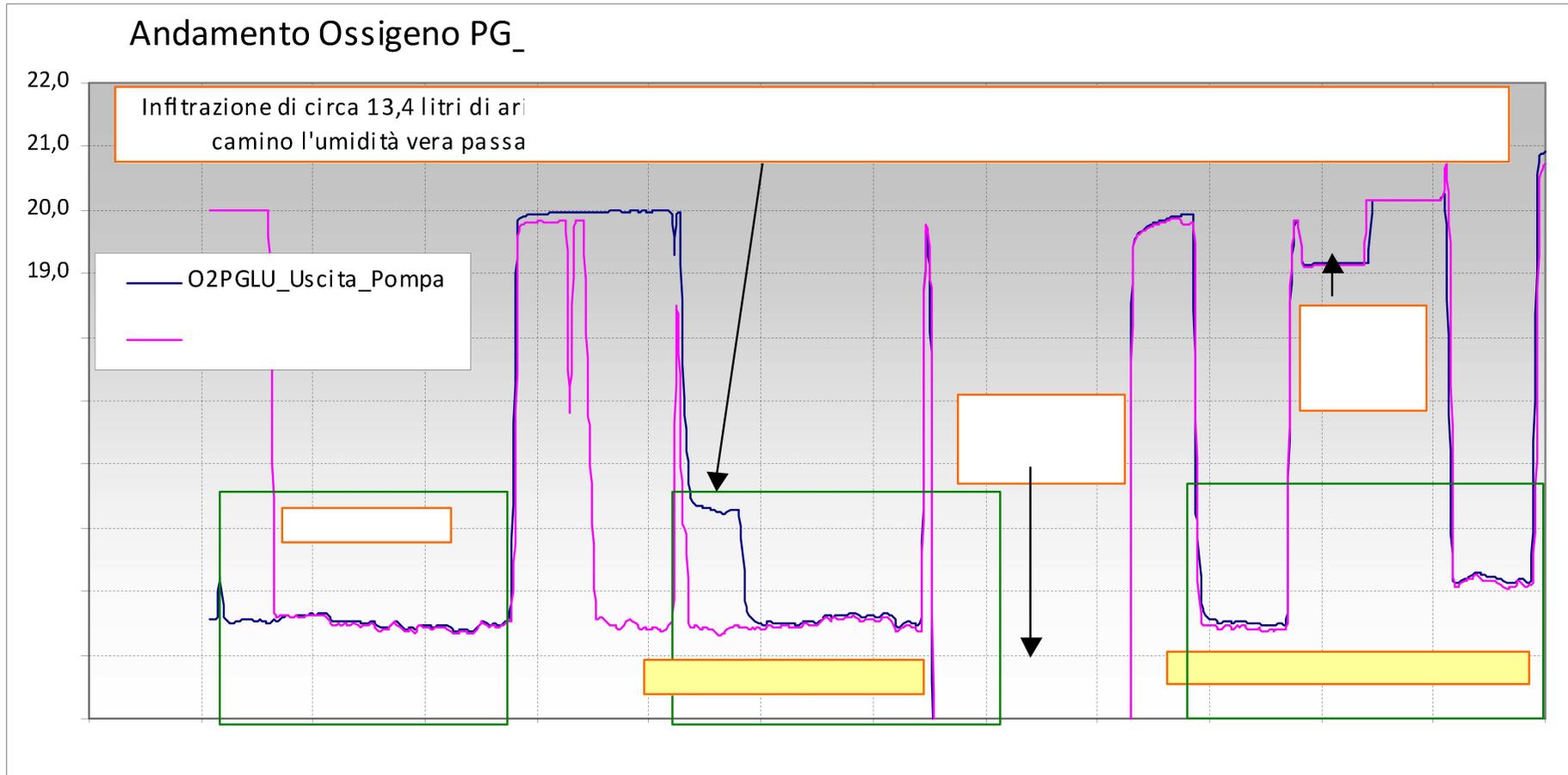
Misura del tenore di vapore acqueo al prelievo.

Utili verifiche o fatica sprecata

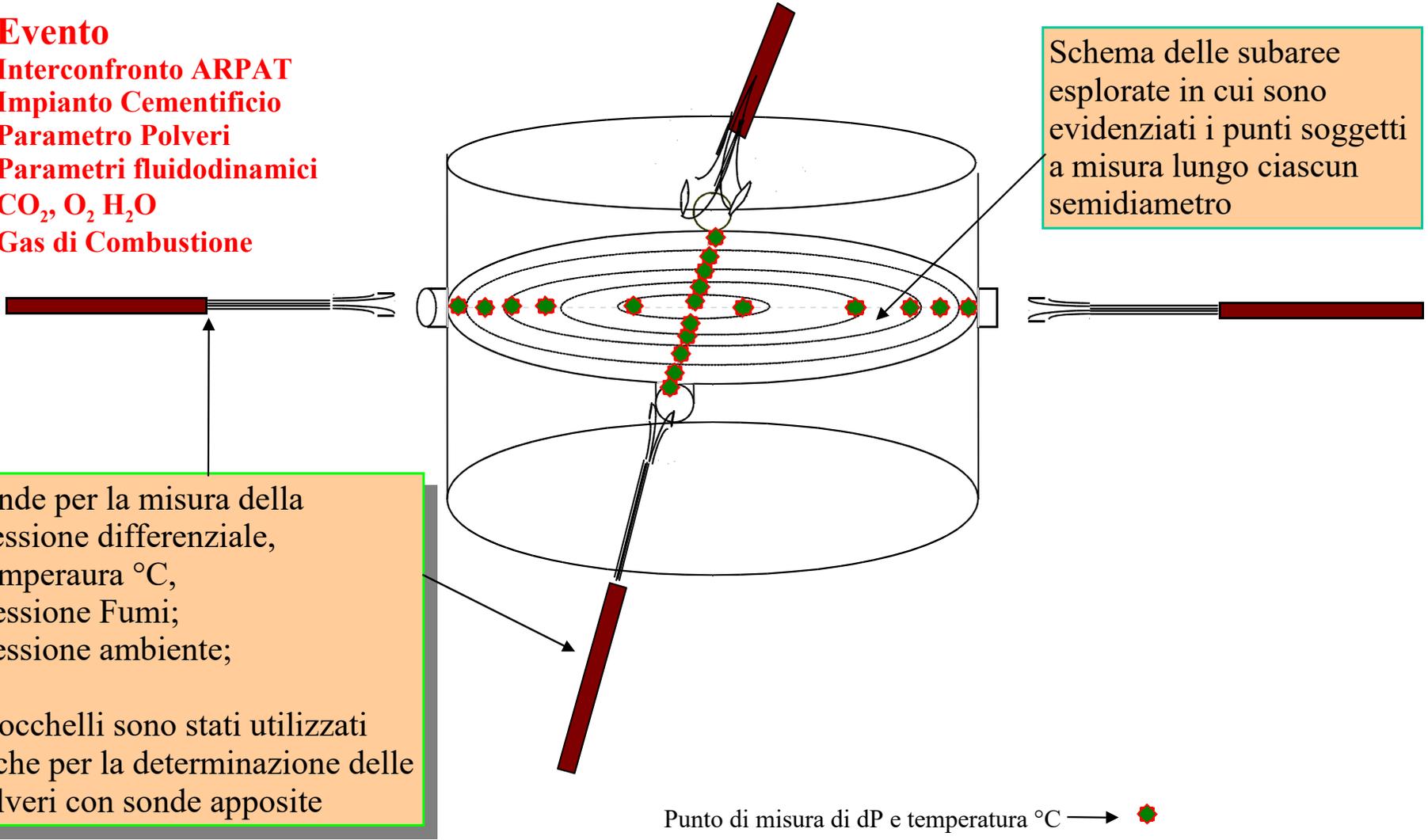
Quando applicarle....

Come interpretarle....

## Tracciato ossigeno al camino e all'uscita della pompa durante la misura del contenuto di acqua negli effluenti



**Evento**  
**Interconfronto ARPAT**  
**Impianto Cementificio**  
**Parametro Polveri**  
**Parametri fluidodinamici**  
**CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O**  
**Gas di Combustione**



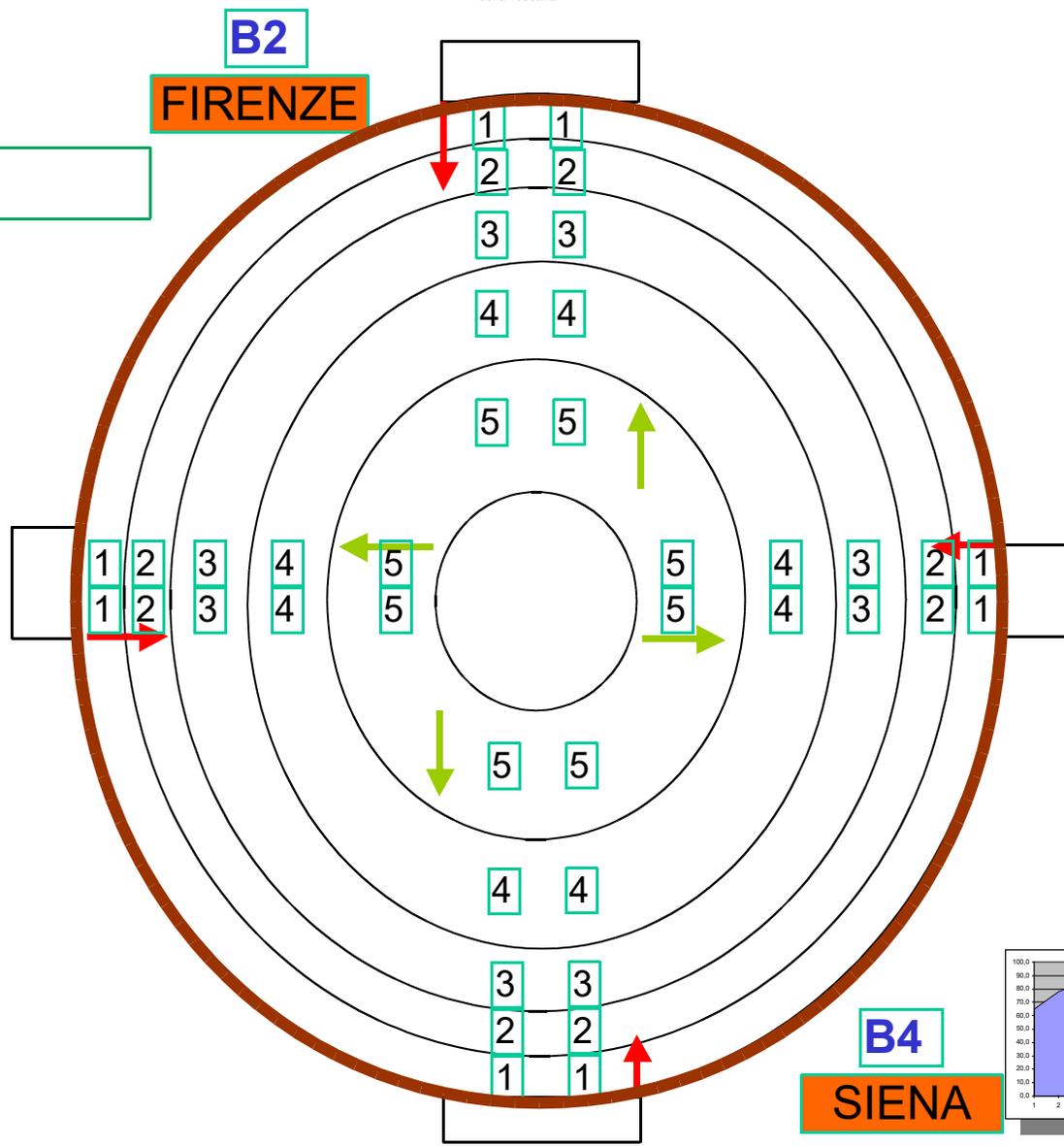
Sonde per la misura della  
pressione differenziale,  
Temperatura °C,  
Pressione Fumi;  
Pressione ambiente;

I bocchelli sono stati utilizzati  
anche per la determinazione delle  
polveri con sonde apposite

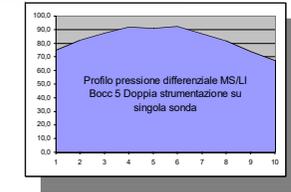
Schema delle subaree  
esplorate in cui sono  
evidenziati i punti soggetti  
a misura lungo ciascun  
semidiametro

Punto di misura di dP e temperatura °C → \*

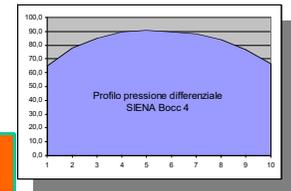
MPT su punto 3



B5  
MS/LI



B4  
SIENA



Esito interconfronto svolto da ARPAT ad agosto 2016 presso un cementificio

## ***Parametro polveri***

4 squadre su 4 bocchelli (1 squadra per un bocchello senza ruotare posizione)  
Effettuati tre prelievi consecutivi per ciascuna Sq.

gli esiti sono:

	Squadra A	Squadra B	Squadra C	Squadra D
Polveri I prelievo	1,3	3,5	3,2	3,3
Polveri II prelievo	0,4	2,2	3,0	1,5
Polveri III prelievo	0,7	3,3	3,4	2,0
<b>Media</b>	<b>0,8</b>	<b>3,0</b>	<b>3,2</b>	<b>2,3</b>
<b>Scarto Tipo</b>	<b>0,5</b>	<b>0,7</b>	<b>0,2</b>	<b>1,0</b>

## Valori delle polveri determinati presso l'impianto di Rassina nel 2017

Parametro	Polveri					mg/Nm <sup>3</sup> Normalizzato all'ossigeno		
Misura	A	B	C	D	E	DS	Media	CV% o
1	9,6	11	12,4	9,3	11,3	1,3	10,72	11,9
2	8,4	10,9	12,0		12,2	1,7	10,88	16,1
3		10,5	11,4	7,9	13,9	2,5	10,93	22,7
4	8,7	10,8	11,7	8,1	11,9	1,7	10,24	17,0
<b>Media</b>	8,9	10,8	11,9	8,43	12,3			
<b>DS</b>	0,62	0,22	0,43	0,76	1,11		Media CV%	16,9
<b>CV% v</b>	7,0	2,0	3,6	9,0	9,0		Inc. come 2CV%	33,8

<i>considerazioni su dati medi</i>	A	B	C	D	E
media delle medie mg/Nm <sup>3</sup>	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
differenza mg/Nm <sup>3</sup>	-1,6	0,3	1,4	-2,0	1,9
<b>Diff % su media</b>	<b>-17,6</b>	<b>3,1</b>	<b>11,9</b>	<b>-24,1</b>	<b>15,1</b>

Perdita di fibre filtri; Perdita di tenuta; Interferenze Umidità ; Distribuzione non omogenea sul piano

## Valori delle polveri determinati presso l'impianto Gubbio

Parametro	Polveri (mg/Nm <sup>3</sup> normalizzati all'ossigeno)							
Misura	A	B	C*	D	E	DS	Media	CV% o
1	1,46	1,06	1,1	2,08	2,17	0,5	1,57	33,5
2	1,88	1,23	1,7	4,5	2,46	1,3	2,35	54,3
3	1,99	0,73	1,3	3,81	2,17	1,2	2,00	58,1
<b>Media</b>	1,78	1,01	1,37	3,46	2,27			
<b>DS</b>	0,28	0,25	0,31	1,25	0,17		Media CV%	<b>48,6</b>
<b>CV% v</b>	<b>15,7</b>	<b>25,3</b>	<b>22,4</b>	<b>36,0</b>	<b>7,4</b>		Inc. come 2CV%	<b>97,3</b>

\*Il contributo derivante dal lavaggio sonda è stato ricalcolato

I valori cerchiati in rosso sono stati ottenuti utilizzando un filtro in fibra di vetro

La disomogeneità dei valori di CV% v dimostrano la criticità di questo parametro anche per la ripetibilità interna ad una squadra.

Visto l'esito abbiamo fatto alcune riflessioni sugli eventi occorsi e sul contesto in cui abbiamo operato al fine di perseguire dei miglioramenti.

## Campagna Colacem Rassina 2016

- 1) Quantitativo di polveri da pesare piuttosto basso
- 2) Postazione di prelievo con temperature elevate superiori ai 40 °C
- 3) Riscontrate problematiche per alcune squadre sulla tenuta della linea
- 4) valutazioni della tenuta linea mediante misure di ossigeno all'uscita pompa con strumento a celle elettrochimiche senza peltier con esiti *sul momento* non interpretabili
- 5) determinazione dell'umidità (per pesata in campo) non sempre eseguita durante i prelievi delle polveri
- 6) Sistemi di filtrazione differente; filtrazione interna per Sq "D" con lavaggio sonda e ed esterna per le altre
- 7) Sistemi di disidratazione gas prelievo polveri non omogenei; in bagno refrigerato per Sq "C" a secco mediante gel di silice per le altre

## **Campagna Colacem Rassina 2017**

- 1) Ottima ripetibilità nelle repliche della squadra CV vert
- 2) Valori significativamente più dispersi (min 7,8 max 13,9) nel confronto orizzontale CV oriz
- 3) Potenziali anomalie dovute a condizioni ambientali severe
- 4) Proposta di apertura di un confronto per caratterizzare meglio le differenze osservate tra le squadre

## **Campagna Colacem Gubbio 2018**

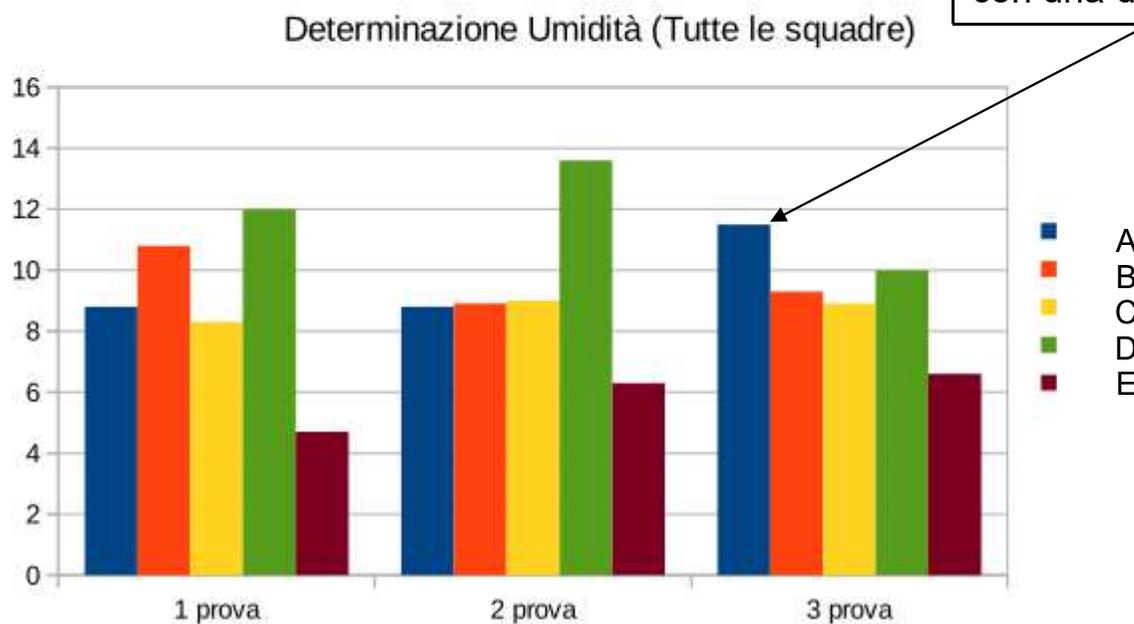
- 1) Quantitativo di polveri da pesare piuttosto basso
- 2) filtri di materiale differente (vetro o quarzo)
- 3) valore di umidità fumi al prelievo MPT determinato dalle squadre ma non ancora valorizzato ai fini del confronto
- 4) misure ossigeno uscita pompa prelievo MPT e camino non eseguite

## Umidità Colacem Rassina 2017

Tab. 18 Valori di umidità ottenuti per tutte le squadre

Umidità	A	B	C	D	E
1 prova	8,8	10,8	8,3	12	4,7
2 prova	8,8	8,9	9	13,6	6,3
3 prova	11,5	9,3	8,9	10	6,6

Fig.10 Valori di umidità ottenuti da tutte le squadre partecipanti



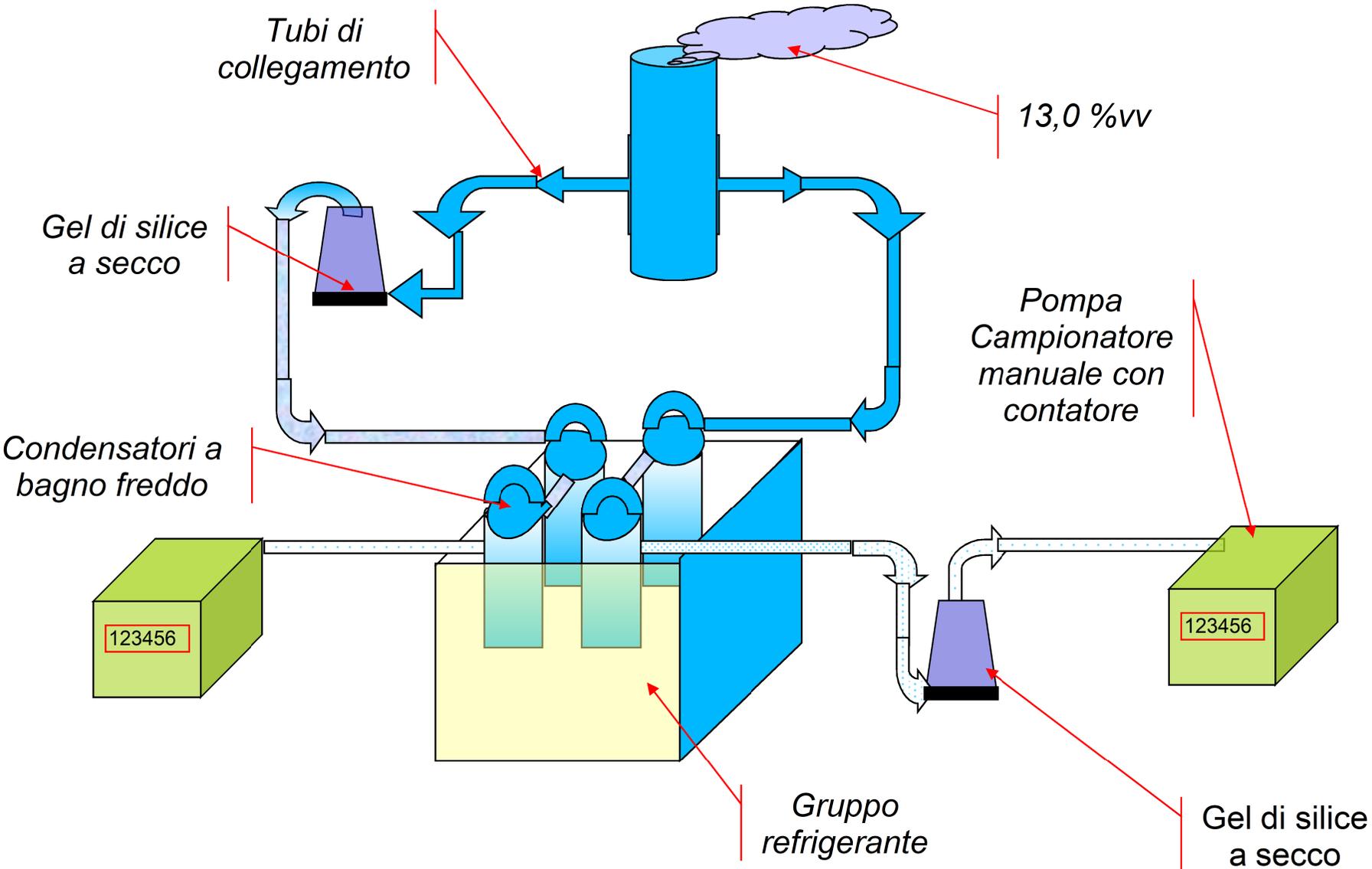
Sostituzione trappola umidità  
con una di maggiore capacità

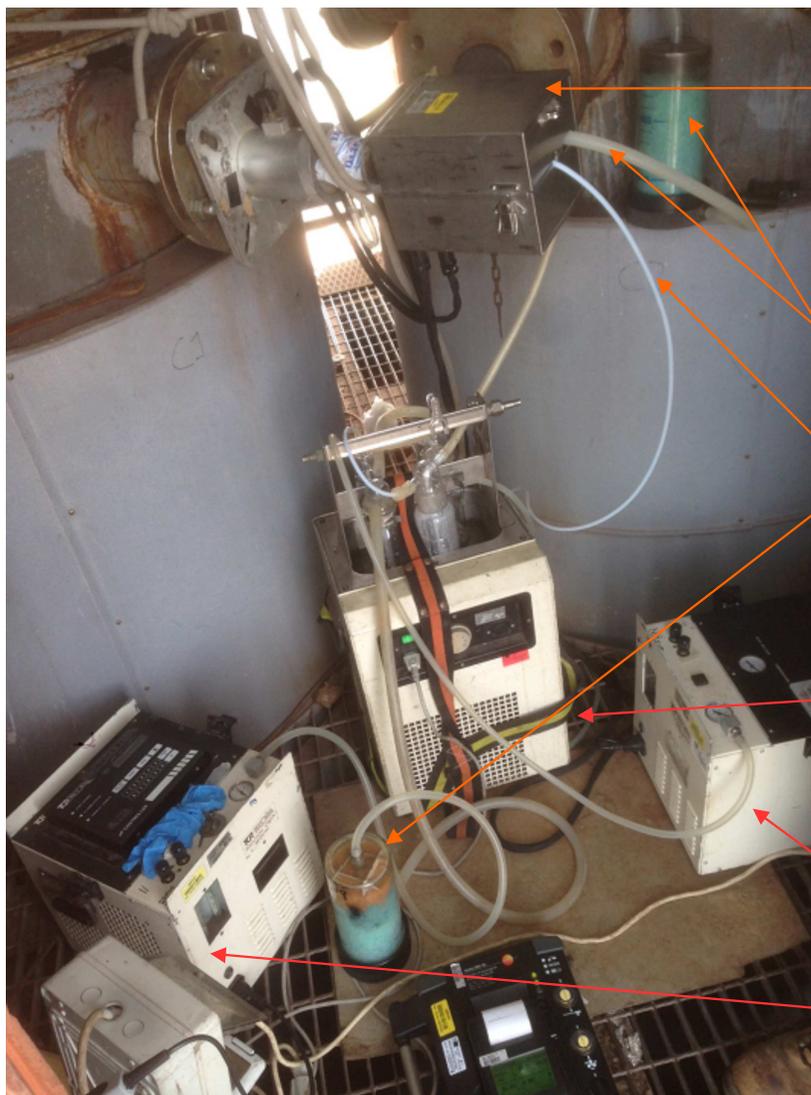
## 11 Measurement report

The measurement report shall provide a comprehensive account of the measurements, a description of the measurement objective and the measurement plan. It shall provide sufficient detail to enable the results to be traced back through the calculations to the collected basic data and process operating conditions.

The measurement report shall include the items specified in EN 15259 and at least the information on the following items:

- a) Identification of the sampling location and gas parameters in the duct:
  - 1) duct dimensions, number and position of measurement lines and measurement points;
  - 2) velocity and temperature at each measurement point;
  - 3) O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, water-vapour content; ←
  - 4) compliance with the requirements on the gas stream specified in EN 15259.
  
- d) Quality assurance:
  - 1) leak test results; ←
  - 2) field blank value;
  - 3) compliance with the isokinetic criterion. ←





Sonda in vetro e partitore a "T" riscaldati per fare 2 prelievi simultanei equivalenti di gas dal camino

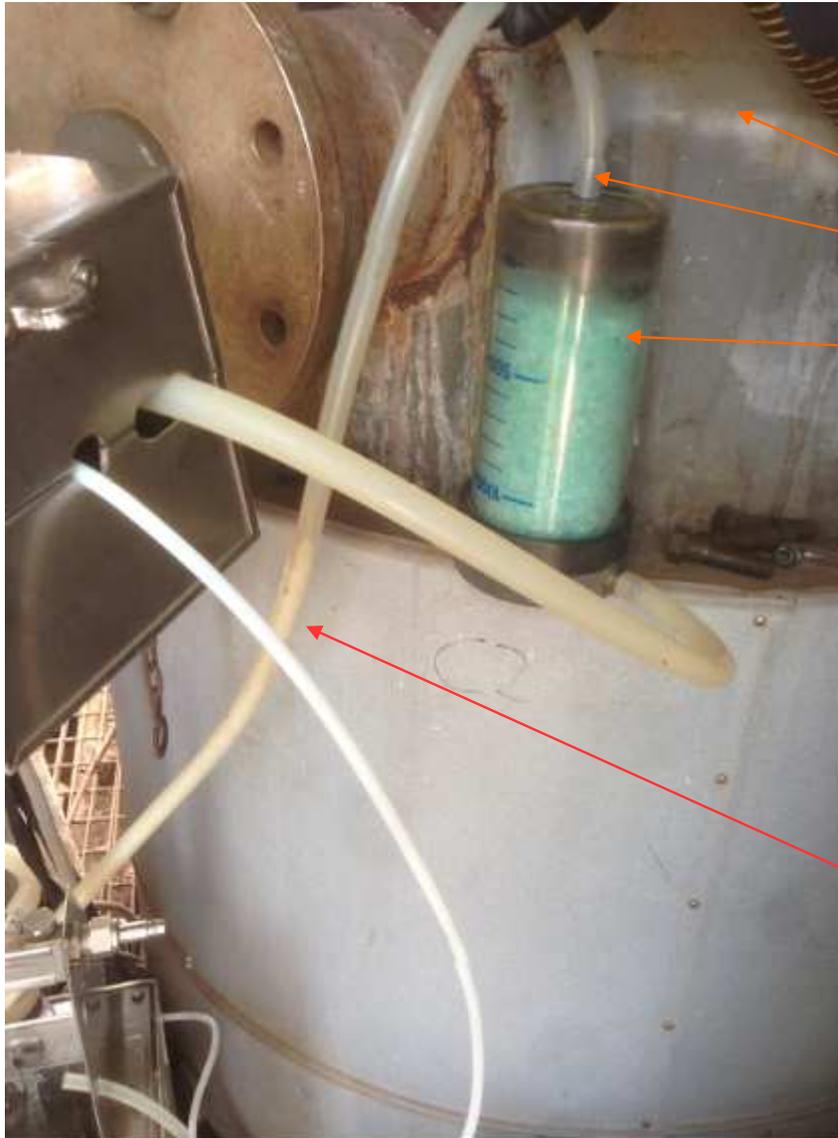
Linea "A" assorbitore a secco **prima**; + 2 condensatori in bagno refrigerato

Linea "B" assorbitore a secco **dopo**; + due condensatori in bagno refrigerato

Gruppo frigo con i 4 condensatori "2 in serie per ciascuna linea"

Pompa Linea "A" *flusso 10 l/min*

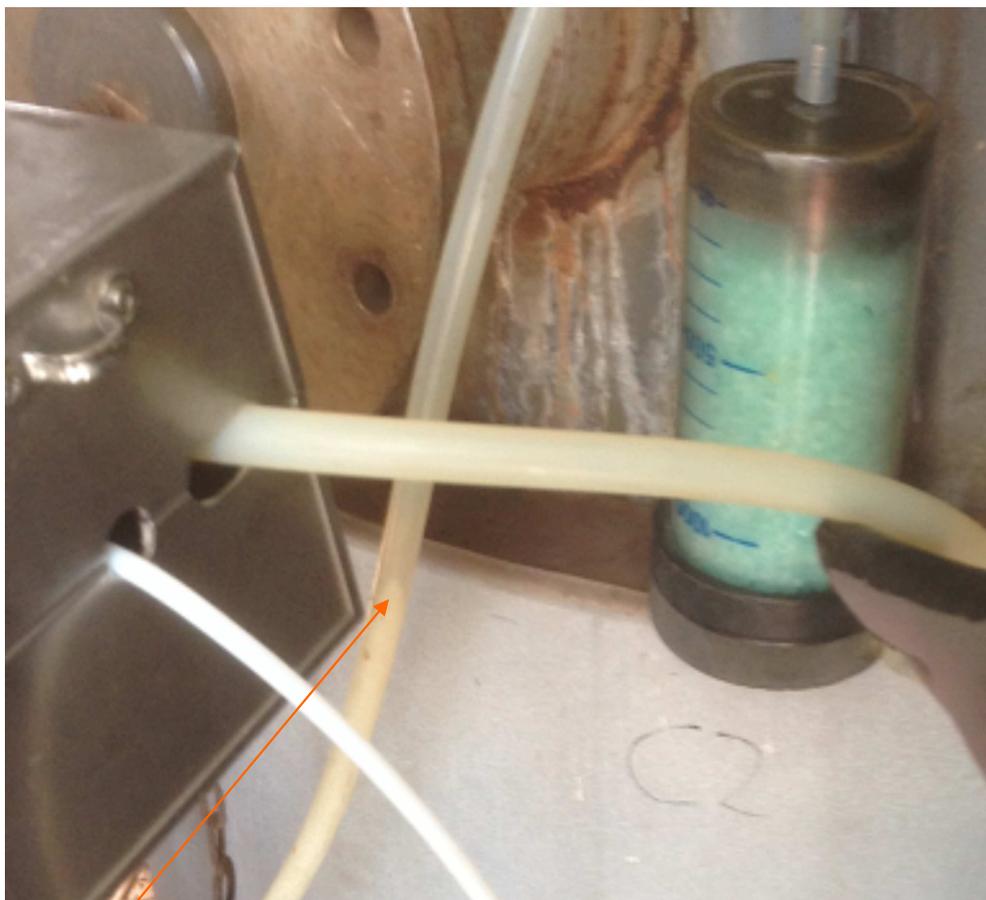
Pompa Linea "B" *flusso 10 l/min*



Umidità camino  
circa 13 % v/v

Tubi di campionamento e trappola  
di assorbimento su gel "assenza di  
condensazione"  $t > 37\text{ }^{\circ}\text{C}$

Zona di condensazione  
visibile



Zona dove la condensazione  
diventa "visibile"  $t < 37 \text{ }^\circ\text{C}$

#### SAMPLED VOLUMES

Elapsed time	et	[hh:mm:ss]	00:30:00
Total encoder impulses		[#]	20088
Standard Volume [Tnorm Pnorm] Vgn		[m3]	0.3637
Moist Volume at stack conditions V'ga		[m3]	0.5901
Volume at dgm conditions	Vdgm	[m3]	0.5022

#### Gas meter temperature tdgm medio

[°C] 40.792 [40.450 min ; 41.307 max]

Gas Meter Pressure Pdgm [kPa] 84.306 [83.508; 91.011]

#### SIDE STREAM

Elapsed time	etd	[hh:mm:ss]	00:00:00
Flowrate	qVdn	[l/min]	0.000 [1.286; 1.286]
Volume Vdn		[m3]	0.000

A  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  e 1 bar [u] max 7,7% v/v

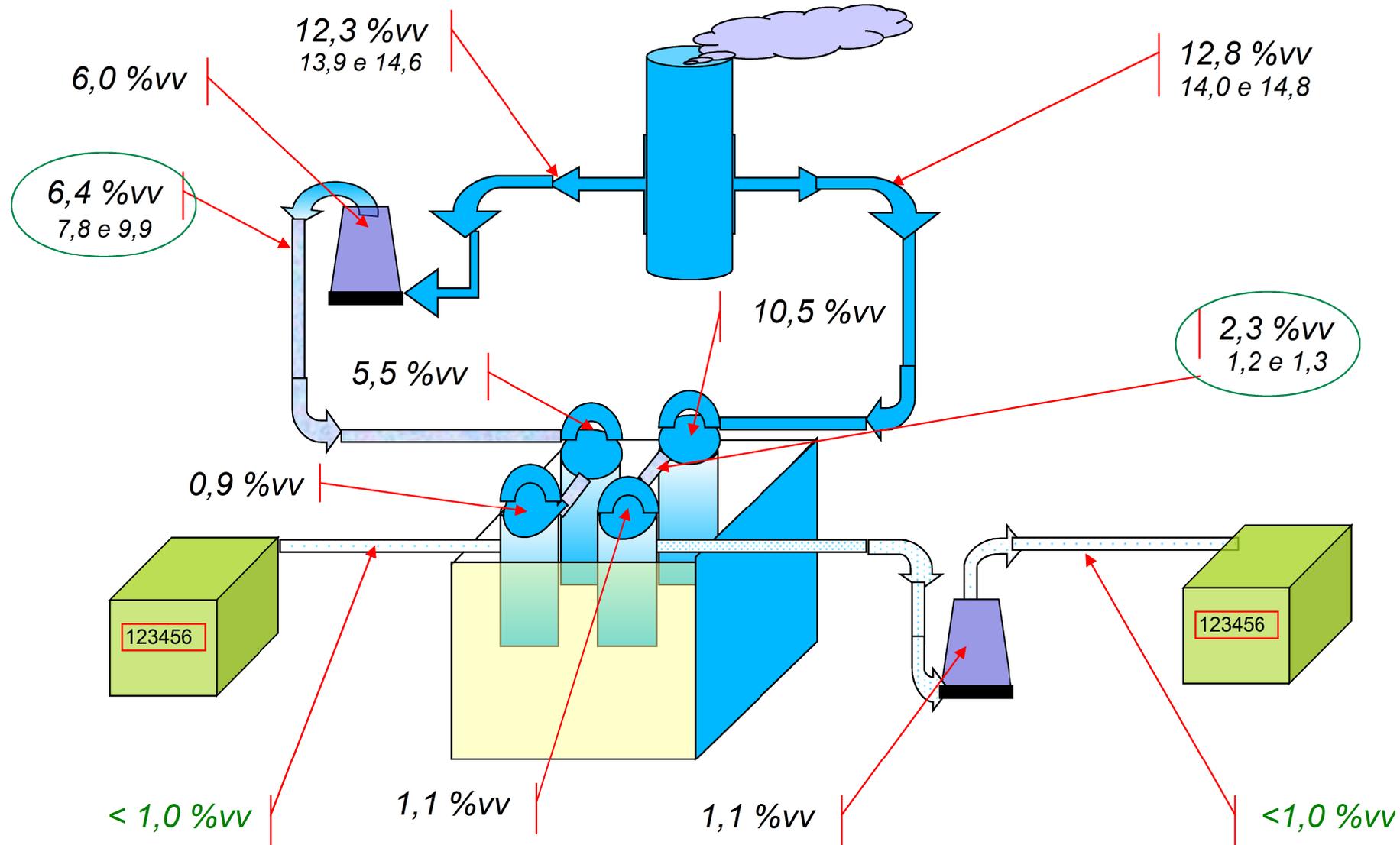
A  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  e 0,84 bar [u] max 9,1% v/v

n° del test	Prova n°1		Prova n°2		Prova n°3	
nome campionatore	Bravo R 845	Bravo M 845	Bravo R 845	Bravo M 845	Bravo R 845	Bravo M 845
g prima - 1 Supporto	<b>A 1690,50</b>	<b>B 550,61</b>	<b>A 1716,93</b>	<b>B 598,35</b>	<b>A 1750,83</b>	<b>B 679,32</b>
g dopo - 1 Supporto	<b>1716,93</b>	<b>598,35</b>	<b>1750,83</b>	<b>679,32</b>	<b>1776,33</b>	<b>750,82</b>
g prima - 2 Supporto	<b>521,52</b>	<b>479,35</b>	<b>545,90</b>	<b>484,57</b>	<b>587,05</b>	<b>488,38</b>
g dopo - 2 Supporto	<b>545,90</b>	<b>484,57</b>	<b>587,05</b>	<b>488,38</b>	<b>637,65</b>	<b>492,16</b>
g prima - 3 Supporto	<b>211,75</b>	<b>1568,31</b>	<b>215,58</b>	<b>1573,55</b>	<b>217,75</b>	<b>1577,53</b>
g dopo - 3 Supporto	<b>215,58</b>	<b>1573,55</b>	<b>217,75</b>	<b>1577,53</b>	<b>221,24</b>	<b>1580,40</b>
I grammi di H <sub>2</sub> O	<b>26,43</b>	<b>47,74</b>	<b>33,90</b>	<b>80,97</b>	<b>25,50</b>	<b>71,50</b>
II grammi di H <sub>2</sub> O	<b>24,38</b>	<b>5,22</b>	<b>41,15</b>	<b>3,81</b>	<b>50,60</b>	<b>3,78</b>
III grammi di H <sub>2</sub> O	<b>3,83</b>	<b>5,24</b>	<b>2,17</b>	<b>3,98</b>	<b>3,49</b>	<b>2,87</b>
totale H <sub>2</sub> O raccolta in grammi	<b>54,64</b>	<b>58,20</b>	<b>77,22</b>	<b>88,76</b>	<b>79,59</b>	<b>78,15</b>
Volume aspirato Singolo Campionatore N litri	<b>484,0</b>	<b>495,7</b>	<b>597,1</b>	<b>680,1</b>	<b>578,8</b>	<b>562,1</b>

Nelle colonne sono riportate le pesate dei supporti assorbenti e/o condensanti, i grammi di H<sub>2</sub>O raccolti, i litri prelevati al fine di determinare due umidità simultaneamente nello stesso camino x 3 volte.

nome campionatore	Bravo R 845	Bravo M845	Bravo R 845	Bravo M845	Bravo R 845	Bravo M845
% assoluta H2O I trappola	A 48,37	B 82,03	A 43,90	B 91,22	A 32,04	B 91,49
% assoluta H2O II trappola	44,62	8,97	53,29	4,29	63,58	4,84
% assoluta H2O III trappola	7,01	9,00	2,81	4,48	4,38	3,67
H2O % v/v bloccata dalla prima trappola	5,96	10,46	6,09	12,75	4,68	13,50
H2O % v/v bloccata dalla seconda trappola	5,50	1,14	7,39	0,60	9,29	0,71
H2O % v/v bloccata dalla terza trappola	<b>0,86</b>	<b>1,15</b>	<b>0,39</b>	<b>0,63</b>	<b>0,64</b>	<b>0,54</b>
% di H2O sfuggita alla I trappola (somma II+III trap)	<b>6,36</b>	<b>2,29</b>	<b>7,78</b>	<b>1,23</b>	<b>9,94</b>	<b>1,26</b>
<b>Contenuto totale di H2O % v/v nei fumi</b>	<b>12,32</b>	<b>12,76</b>	<b>13,87</b>	<b>13,98</b>	<b>14,62</b>	<b>14,76</b>

Valutazioni su come l'acqua si ripartisce tra le trappole



Qui sotto si riporta una serie di esempi di calcolo che valuta l'effetto avverso della non corretta rimozione di vapore acqueo dalla corrente gassosa prelevata dal camino, nel caso in cui si utilizzi il tenore di ossigeno in uscita alla pompa come prova per valutare la buona tenuta della linea di prelievo. In taluni casi il test non è una garanzia sufficiente se fatto da solo e senza una attenta valutazione anche del contenuto di acqua della emissione ad ogni prelievo.

udM

Ossigeno al camino vero	15,00	10,00	5,00	17,00	15,00	10,00	% v/v
H2O V/V non determinata e uscita dal contatore volumetrico	3,0	3,0	3,0	5,0	6,3	5,0	% v/v
Ossigeno letto al Contatore diminuito causa vapore acqueo compresente nel gas prelevato	14,55	9,70	4,85	16,15	14,06	9,50	% v/v
Delta ossigeno che potrebbe essere compensato, con aria atmosferica entrante nella linea da un "difetto di tenuta non diagnosticato" e che eleva l'ossigeno in uscita pompa fino ad uguagliare il contenuto di O2 nel camino	0,45	0,30	0,15	0,85	0,94	0,50	% v/v
% di areiforme (aria atmosferica "falsa" entrata per mancanza di tenuta) misurata al contatore, che permette di rendere uguali l'O2 al camino con quello alla uscita pompa quindi senza allarmare l'operatore	7,1	2,7	0,9	17,5	13,6	4,3	% assoluta
<b>Errore % totale in più sul volume al contatore e quindi in meno sull'analisi nel caso di O2 uscita pompa uguale a O2 camino</b>	<b>10,1</b>	<b>5,7</b>	<b>3,9</b>	<b>22,5</b>	<b>19,9</b>	<b>9,3</b>	% assoluta
<b>Errore % totale in più sul volume al contatore e quindi in meno sull'analisi nell'ipotesi di perdita di tenuta linea ancora maggiore ma sempre nei limiti della tolleranza accettata pari al 2% (errore massimo)</b>	<b>12,1</b>	<b>7,7</b>	<b>5,9</b>	<b>24,5</b>	<b>21,9</b>	<b>11,3</b>	% assoluta

## La conclusione di tutto questo ragionamento è:

Se l'operatore lasciasse sfuggire appena il 3% di H<sub>2</sub>O durante un prelievo di un gas al 15% di ossigeno e, contemporaneamente, fosse presente una perdita di tenuta pari al 7% del flusso totale campionato, questa perdita passerebbe inosservata.

Infatti un volume di “aria falsa”, equivalente al 7% del totale aspirato, porterebbe la concentrazione di ossigeno all'uscita della pompa esattamente uguale a quella del camino rendendo il prelievo apparentemente accettabile a fronte di un errore del 10%.

Particolari contesti di campionamento ed effluenti molto umidi con ossigeno superiore al 15% potrebbero generare errori ancora più grandi superiori anche al 20% se non si ponesse particolare cura nell'assorbimento e misura del vapore acqueo presente nel gas prelevato ed una valutazione integrata di tutte le misure fatte.

Effettuare ad ogni prelievo la determinazione attuale dell'umidità, mediante pesata gravimetrica in campo costa fatica ma è utile

quando.....?

## *Applichiamo il buon senso*

Effluenti originati da gas di combustione

- ✓ Effluenti ad umidità variabile
- ✓ Quando si valuta la tenuta con l'O<sub>2</sub> uscita pompa e l'ossigeno al camino è compreso tra il 10% e il 18%
  - ✓ In occasione degli interconfronti
- ✓ Nei controlli di particolari impianti industriali

## *PERCHE'*

E' implicito fermare il vapore acqueo in tutti i metodi di prova che misurano a secco il volume campionato;  
tanto vale pesarlo

(obbligo citato in annex D UNI EN 15675; metodi UNICHIM)

Consente di accertare lo scostamento *reale* dall'isocinetismo all'atto del prelievo. L'umidità può cambiare nel tempo, è bene saperlo e se ciò avviene tenerne conto nel report

(obbligo citato al paragrafo 10 e 11 UNI EN 13284:2017)

Può evidenziare potenziali difetti di campionamento e fornire utili elementi di valutazione al prelievo, immediatamente, con dispositivi a basso costo.

(Leak test paragrafo 9,4 UNI EN 13284:2017)

Può evidenziare importanti variazioni nel processo industriale che genera l'emissione gassosa che possono influenzare significativamente lo scopo della misura stessa.  
Le Agenzie Regionali e Provinciali eseguono **controlli** e non misure fini a se stesse.

*Operiamo in un contesto di assicurazione di qualità ma con degli obiettivi precisi che non sono solo la qualità*

Permette di sfruttare al meglio gli sforzi prodotti nelle partecipazioni ad interconfronti e capitalizzare, a basso costo, le informazioni acquisite ai prelievi.

Abbiamo ottenuto buoni risultati a dimostrazione della notevole esperienza nel settore ma possiamo sicuramente migliorare cerchiamo di capire dove intervenire

per capire servono informazioni - una volta generate **non sprechiamole**

## ***Considerazioni finali*** ***“Legge di Murphy”***

In genere durante i prelievi alle emissioni se una cosa può andare storta, lo farà... spetta all'addetto al campionamento accorgersene in tempo, se può, e porvi rimedio.

Destrezza, Esperienza e Programmazione sono indispensabili

Ma come illustrato.... servono anche altri fattori...

Proprio i fattori che sono un po' mancati nei casi studio visti ora

*Rottura di sonde e dispositivi di prelievo - RSE 2016*

*Condizioni di temperature estreme alla Colacem di Rassina nel 2016*

*Perdita di tenuta della linea di prelievo umidità fumi Colacem di Gubbio 2018*

*Esiti parametro “polveri” interconfronti 2016/2018 non esente da criticità*

In altre parole un po' di fortuna è indispensabile

## ***Per contrastare la “Legge di Murphy”***

Si spera che questi fattori, *essenziali* al buon esito di procedimenti complessi, assistano gli incaricati a svolgere questo particolare ed interessante mestiere, fatto di regole ma talvolta anche di *pragmatiche* eccezioni da gestire caso per caso

Comunque è sempre meglio verificare *tutto* più di una volta effettuare se possibile controlli incrociati con sistemi indipendenti utilizzando *tutte* le informazioni disponibili già in campo.

Le informazioni vanno acquisite con l'impiego di adeguate risorse gestite con gli opportuni strumenti e valorizzate al meglio.

Non sarebbe male infine lasciarne traccia in un “*archivio delle prove in campo*” da consultare per future esigenze e verifiche

# Buona Fortuna e Grazie per l'attenzione.

Uno speciale ringraziamento anche a tutti i colleghi e colleghe delle emissioni delle tre Aree Vaste della Toscana e delle altre ARPA che, a vario titolo, hanno contribuito al presente lavoro. Senza di loro nulla di tutto ciò poteva essere realizzato