

Emissioni diffuse: l'implementazione di metodi di calcolo per la stima di emissione da serbatoi di stoccaggio

Marzio Invernizzi marzio.invernizzi@polimi.it, Luca Roveda, Selena Sironi, Politecnico di Milano

Riassunto

All'interno dell'ultima bozza delle BREF WGS (Waste Gas Management and Treatment Systems in the Chemical Sector), è riportata una BAT conclusion ove si impone agli impianti una verifica sperimentale di campo della stima di emissioni di COV, effettuata tramite modelli di calcolo, provenienti da serbatoi di stoccaggio. Al fine di ottenere misure confrontabili si renderà necessario conoscere tutti gli strumenti a disposizione, sia di calcolo, sia di misura, al fine di ottenere modellazioni e misure il più accurate possibile.

Summary

Within the latest draft of the BREF WGS (Waste Gas Management and Treatment Systems in the Chemical Sector), a new BAT conclusion is reported. It requires the plants to carry out an experimental field verification of the estimation of VOC emissions, obtained by numerical models, from storage tanks. In order to obtain comparable measurements, it will be necessary to know all the tools available, both for calculation and for measurement, in order to obtain the most accurate modelling and measurements possible.

1. Introduzione

Il presente lavoro sviluppa una serie di considerazioni riguardanti la gestione delle emissioni diffuse di COV (Composti Organici Volatili) secondo quanto in discussione all'interno dei lavori di revisione delle BREF WGS (Waste Gas Management and Treatment Systems in the Chemical Sector) [1]. In particolare, sebbene la BAT Conclusion 20 della attuale bozza di documento prescriva, come ormai invalso nel settore, il monitoraggio annuale tramite stima computazionale delle emissioni di COV, la BAT 22 aggiunge invece la prescrizione di una misura per la quantificazione dei flussi emissivi provenienti da emissioni non fuggitive, da effettuarsi ogni cinque anni.

Nel dettaglio, la detta BAT propone l'utilizzo di metodi di misura normati EN e, in loro assenza, un metodo comunque normato ISO o nel rispetto di standard nazionali o internazionali, che fornisca dati di qualità scientifica equivalente.

Essendo disponibili dei metodi EN per la "misura" soltanto per le emissioni fuggitive di COV, obiettivo del presente lavoro di ricerca è quello di fornire informazioni riguardo alla stima delle emissioni diffuse da serbatoi seguendo due tematiche che saranno oggetto di indagine:

- i sistemi per la stima emissiva, secondo modellazione termodinamica;
- i sistemi di quantificazione grazie a misura diretta di campo delle emissioni da serbatoi.

2. Modellazione termodinamica (e.g. US EPA TANKS)

2.1 Analisi Teorica Degli Algoritmi Di Calcolo Alla Base Della Stima Delle Emissioni

Le procedure per il calcolo delle emissioni provenienti da serbatoi di stoccaggio di idrocarburi, secondo le BREF REF (Refining of Mineral Oil and Gas) [2], rappresentano l'unico metodo stabile e ripetibile per la stima delle emissioni diffuse da serbatoi. Altre tecnologie, quali OGI (Optical Gas Imaging) e DIAL (Differential Absorption LIDAR) presentano, come riportato nella Tabella 3.96 del documento citato, delle difficoltà dovute a tarature per quantificazioni poco affidabili e la possibilità di interferenze con le sorgenti nelle vicinanze.

Per la definizione delle procedure di calcolo, è invalso l'utilizzo delle correlazioni riportate nel protocollo americano US EPA "AP-42: Compilation of Air Emissions Factors". In particolare il Capitolo 7 "Liquid Storage Tanks" [3], fornisce una serie di correlazioni basate su considerazioni termodinamiche, chimico-fisiche, gestionali e di bilancio di massa, volte alla descrizione quantitativa dei fenomeni responsabili dell'evaporazione dei liquidi organici stoccati in serbatoi, e infine alla definizione dei meccanismi che ne causano l'emissione in atmosfera. Il detto protocollo ha subito, nel corso del tempo, una serie di migliorie e revisioni, che hanno permesso di affinare le capacità del calcolo e risolvere una serie di limitazioni e approssimazioni intrinseche nei calcoli.

La versione più diffusa e utilizzata del documento è quella datata settembre 2006, soprattutto in funzione del fatto che teoricamente il software freeware TANKS 4.0.9d, rilasciato dalla stessa US EPA [4] dovrebbe implementare le correlazioni riportate nel documento citato. Purtroppo, oltre a una serie di limitazioni di compatibilità con i sistemi operativi più recenti, che ha portato l'agenzia americana a non fornire più assistenza, lo strumento di calcolo porta con sé una serie di considerazioni chimico-fisiche mal poste che ne possono pregiudicare l'affidabilità.

Il modello di simulazione TANKS 4.0.9d è un modello di calcolo basato su una serie di dati di input e correlazioni semiempiriche.

In Fig. 1 si riporta uno schema input-output del software.

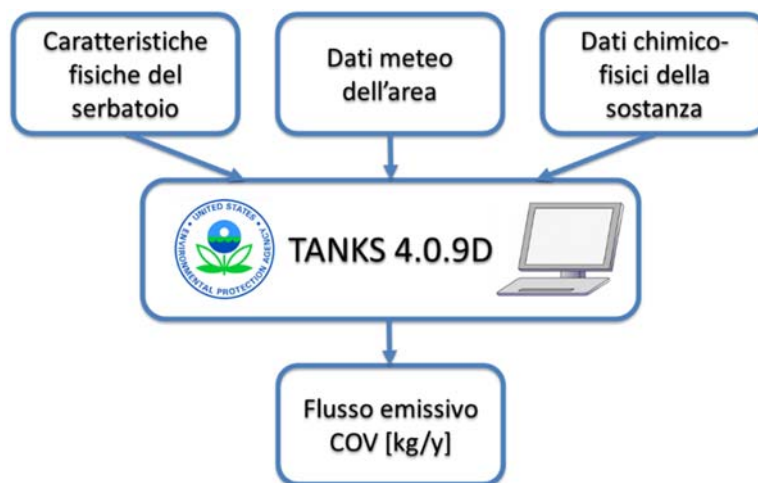


Fig. 1. Schema input – output del software di simulazione US EPA TANKS 4.0.9d

Come ogni modello matematico basato su considerazioni fisiche, oltre all'incertezza intrinseca delle ipotesi e delle correlazioni al suo interno, risente anche dell'incertezza (ed eventualmente dei bias) dei dati di input ad esso necessari. Di seguito è riportato il dettaglio dei dati di input necessari.

Come si può intuire alcuni parametri sono di facile reperibilità (e.g. diametro, volume del serbatoio), alcuni hanno delle parametrizzazioni definibili come default (e.g. buona qualità della vernice) mentre per altri la caratterizzazione risulta particolarmente complessa. In particolare, si rende necessario porre attenzione ai parametri meteorologici, di movimentazione e chimico-fisici.

2.2 Trattazione Dati Meteo

Per quanto concerne in particolare i serbatoi a tetto galleggiante, i dati meteorologici sono centrali per il calcolo dei flussi emissivi di COV.

Il protocollo AP-42 utilizza dei dati mediati su lunghi step temporali (e.g. 1 anno o 1 mese) e fornisce a tal proposito una serie di parametri tipici per differenti aree geografiche americane. Nel caso di una valutazione di misura diretta, da confrontarsi con la stima effettuata dal software, si renderà invece necessario effettuare una serie di considerazioni meteorologiche (relative al sito di interesse) e metrologiche (relative alla misurazione) volte all'ottenimento di dati il più possibile rappresentativi per la descrizione del fenomeno in esame.

2.3 Dati Chimico-Fisici Rappresentativi

Oltre alla caratterizzazione del serbatoio e della meteorologia del sito, è di vitale importanza, per la stima accurata delle emissioni da serbatoi, la caratterizzazione chimico-fisica del taglio stoccato.

In particolare l'EPA propone una libreria di tagli rappresentativa utilizzabile per queste stime. D'altra parte i tagli riportati sono rappresentativi soltanto di una parte dei composti che normalmente vengono stoccati in serbatoi, e soprattutto i dati disponibili sono legati a industrie di raffinazione più che a industrie petrolchimiche.

Inoltre, i dati disponibili nella libreria di TANKS 4.0.9d, oltre ad essere discreti (non è disponibile una curva o una correlazione ma soltanto dati puntuali), non sono in grado di calcolare la tensione di vapore dei composti indagati al di sopra dei 100 °F (37 °C), rendendo stime poco affidabili ove la temperatura di stoccaggio superasse questa soglia.

Tale limitazione viene superata con l'inserimento di alcune correlazioni temperatura dipendenti per la tensione di vapore di diversi composti nella più recente versione del capitolo 7 [5].

D'altra parte i pesi molecolari rappresentativi della fase vapore di questi composti vengono mantenuti costanti. A causa della presenza di diversi composti in miscela la composizione della fase vapore in equilibrio con il liquido stoccato appare invece essere pesantemente dipendente dalla temperatura di stoccaggio: di conseguenza il peso molecolare della fase vapore sarà anch'esso funzione della temperatura.

Al fine di effettuare delle stime di accuratezza accettabile da confrontare con una misura di campo si renderà quindi necessario effettuare una serie di considerazioni e sperimentazioni di laboratorio, volte alla quantificazione della densità dei vapori di COV, esprimibile in g/m^3 , per le categorie di interesse stoccate nei siti oggetto di autorizzazione legata alle nuove BREF e soprattutto stimarne la dipendenza in funzione della temperatura.

3. Misura Di Campo Del Flusso Emesso Di COV

3.1 Analisi Teorica Dei Sistemi Di Misura Di Campo Disponibili

La stessa bozza di documento BREF [1] citata, indica le tecniche di misurazione a distanza (Optical Remote Sensing – ORS), come sistemi consigliati per la misura di campo di emissioni di COV. Queste vengono tipicamente progettate e utilizzate per misurare concentrazioni e, se abbinate ai dati meteorologici e orografici, consentono il calcolo dei flussi di massa degli inquinanti sottovento delle fonti di emissione fuggitive e diffuse. D'altra parte queste tecniche sono notoriamente suscettibili di una serie di instabilità e interferenze.

In particolare, in Sezione 4.4.2, vengono citati i metodi:

- DIAL (Differential Absorption LIDAR)
- OGI (Optical Gas Imaging)
- SOF (Solar Occultation Flux)

Di seguito verranno brevemente descritti nel dettaglio.

3.2 DIAL

La tecnologia alla base di questa tecnica è quella LIDAR (Light Detection and Ranging) e opera secondo gli stessi principi di un radar, ma impiega la luce al posto delle onde radio. Nel caso specifico del DIAL, l'assorbimento differenziale di due diverse lunghezze d'onda, ON ed OFF: esse vengono fortemente assorbite (ON) e debolmente assorbite (OFF) dalle molecole gassose verso le quali sono indirizzate. Valutando la quantità di radiazione assorbita e quella che invece viene retrodiffusa, è possibile effettuare una misurazione delle sostanze aerodisperse. Il tempo con cui le radiazioni vengono assorbite/retrodiffuse permette invece di determinare la posizione delle molecole indagate [6].

Il sistema DIAL fornisce quindi una misura della concentrazione risolta spazialmente lungo il percorso specificato in finestre temporali contenute (i.e. 3000 m e 10-15 min). Più scansioni a distanza ravvicinata vengono spesso eseguite su una sezione trasversale di un pennacchio per produrre mappe del pennacchio concentrazione. Abbinando questi dati a quelli meteorologici è quindi possibile stimare il flusso emissivo del composto oggetto di indagine.

3.3 OGI

La tecnologia dell'Optical Gas Imaging (OGI) è basata sull'utilizzo di una termocamera IR applicata alla visualizzazione delle emissioni gassose sulla base di due possibili approcci, uno attivo ed uno passivo. Tutto ciò che presenta una temperatura superiore a 0 K produce radiazioni elettromagnetiche: una camera IR crea delle immagini basandosi su assorbimento/emissione di raggi IR caratteristici delle specie chimiche che si trovano all'interno del suo campo visivo [7].

Questa tecnica permette di visualizzare emissioni provenienti anche da sorgenti difficili, se non impossibili, da raggiungere mediante l'impiego di altre tecniche, rendendola quindi un utile strumento per l'individuazione di perdite localizzate di idrocarburi (smart LDAR), in abbinamento alle classiche tecniche di sniffing.

È disponibile un'implementazione quantitativa della tecnologia OGI, chiamata per l'appunto QOGI (Quantitative Optical Gas Imaging). Alcuni risultati in letteratura appaiono promettenti [8], ma d'altra parte sono centrali le considerazioni da effettuare sulla differenza di temperatura tra aria di background e gas emesso, i Response Factors per le varie specie chimiche e le interazioni con altre molecole IR-visibili, quali CO₂ e acqua.

3.4 SOF

La tecnica SOF prevede l'impiego di tecnologie spettroscopiche per specificare e quantificare direttamente i composti chimici presenti in un pennacchio gassoso emesso da una sorgente utilizzando una spettrometria FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometry) per aumentare la sensibilità e la selettività della misura [9].

La fonte di luce impiegata è la radiazione solare (una sorgente a banda larga), che permette di ridurre complessità della strumentazione da collocare in campo e mettendo a disposizione un ampio range di lunghezze d'onda esaminabili. Ciò permette di rilevare molteplici composti anche simultaneamente,

che risultano però difficili da ricondurre ad una specifica sorgente qualora i contributi di molteplici punti emissivi interagiscano tra loro (determinanti i contributi di velocità e direzione del vento).

Inoltre, l'utilizzo del sole come sorgente luminosa impone l'impiego di un tracciante solare per condurre tutte le misure con il sole allo zenith rispetto alla strumentazione, rendendo la gestione del posizionamento e delle vibrazioni piuttosto complessa. Ai fini della quantificazione dei flussi emissivi gassosi di una sorgente è infine necessario indagare la totalità del pennacchio, spostandosi trasversalmente ad esso.

Le misurazioni SOF vengono effettuate perpendicolarmente alla direzione del vento e sottovento (tra 0.5 e 3 km) dalla sorgente. La concentrazione totale delle specie indagate lungo il pennacchio viene ottenuta integrando tutte le concentrazioni medie rilevate durante le analisi dello stesso e correlandole col dato meteorologico.

4. Considerazioni finali

Come appare da questa breve descrizione, tutte queste tecniche innovative evidenziano una serie di potenzialità utili alla definizione dei flussi emissivi di COV; d'altra parte ogni tecnologia porta con sé una serie di difficoltà e rischi. Al fine di poter confrontare in maniera efficace i dati simulati da software termodinamici con quelli misurati da innovative tecniche ottiche sarà necessario conoscere nel dettaglio i funzionamenti di entrambe le tipologie di strumenti, ridurre al minimo le ipotesi semplificative o ottimizzare l'accuratezza di ogni singola misura di input a ogni sistema.

5. Bibliografia

- [1] European Commission. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Gas Management and Treatment Systems in the Chemical Sector - Draft 1 (November 2019). 2019.
- [2] European Commission. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas. 2015. doi:10.2791/010758.
- [3] U.S. EPA. Emission Factor Documentation for AP-42 Organic Liquid Storage Tanks Final Report. 2006.
- [4] US EPA. User's guide to TANKS Storage Tank Emissions Calculation Software Version 4.0. 1999.
- [5] U.S. EPA. Emission Factor Documentation for AP-42 Organic Liquid Storage Tanks Final Report. 2020.
- [6] Weibring P, Edner H, Svanberg S. Versatile mobile lidar system for environmental monitoring. *Appl Opt* 2003;42:3583–94. doi:10.1364/AO.42.003583.
- [7] Miseo E V, Wright NA. Developing a chemical-imaging camera. *Ind Phys* 2003;9:29–32.
- [8] Concawe. An evaluation of an optical gas imaging system for the quantification of fugitive hydrocarbon emissions. 2017.
- [9] Mellqvist J, Samuelsson J, Johansson J, Rivera C, Lefer B, Alvarez S, et al. Measurements of industrial emissions of alkenes in Texas using the solar occultation flux method. *J Geophys Res* 2010;115:1–13. doi:10.1029/2008jd011682.