

MSSI: Multi Stage Stack Impactor

TCR Tecora introduce nella sua linea di prodotti per Emissioni un prodotto innovativo: il Multi Stage Stack Impactor.

Questo nuovo prodotto espande la nostra offerta di applicazioni utili al campionamento delle polveri.

MSSI è stato realizzato per ottimizzare il campionamento alle emissioni dove sono presenti basse concentrazioni e flussi di massa elevati. Tutte queste condizioni rappresentano il caso ideale per il campionamento con l'impiantatore MSSI.

MSSI è realizzato per rispondere ai requisiti dell'EN 13284-1 e VDI2066 § 10. Lo standard europeo EN13284-1 specifica il metodo di riferimento per la misurazione di basse concentrazioni di polveri alle emissioni di scarico aventi una concentrazione inferiore ai 50 mg/m³ alle condizioni standard. Questo metodo è stato reso valido con speciale enfasi attorno ai 5mg/m³ con un campionamento medio di mezz'ora.

Lo Standard Europeo è stato nuovamente sviluppato e avvalorato per i flussi gassosi emessi dagli inceneritori di rifiuti. Più in generale, può essere applicato ai gas emessi dalle fonti immobili e a più alte concentrazioni.

Test di valutazione sulla funzionalità del MSSI sono stati condotti dal CESI Ricerche - Centro di Ricerca sulla Produzione di Energia-, su differenti stabilimenti industriali come gli inceneritori di rifiuti urbani, le stazioni energetiche specializzate nella combustione del carbone e i generatori di gas con turbine a ciclo combinato con risultati positivi.

Un tipico esempio applicativo di

IN QUESTA EDIZIONE

- *MSSI, Multi stage stack impactor*
- *Emissioni di Mercurio: Europa e Stati Uniti, due approcci differenti per un unico problema*
- *E□□□□ Series □□□□*
- *Il □oggetto □rmstrong*

TCR TECORA NEXT EVENTS

- *RICHMAC 2007*
- *MEETING SULLE EMISSIONI: Milano, 25 Sett.; Rimini, 24 Ott.; Firenze, 14 Nov.*
- *DECS TOUR, Paesi Bassi 7 e 8 Nov.*



MSSI componenti

MSSI è un'emissione con una concentrazione inferiore ai 50 mg/m³. Un esempio, le turbine di gas nelle stazioni energetiche, le quali operano con il gas naturale, dove la concentrazione di polvere è bassa e la massa di emissioni al di sotto di un milione di metri cubi all'ora per una stazione energetica di 100 MW. Poiché considerati "verdi" a causa del basso impatto ambientale (basso NO_x e SO_x), questa classe di generatori di potenza stanno crescendo ma, a causa delle grosse masse di emissioni, c'è ancora la necessità che queste vengano controllate.

I limiti delle emissioni in vigore oggi sono all'incirca tra 10 e 50 mg/m³, per questo l'accuratezza dei metodi applicati correntemente, che è di quasi 0.5 mg/m³, non è sufficiente. Al fine di aumentare di 10 volte l'accuratezza delle misurazioni, da 500 µg/m³ a 50 µg/m³, è necessario analizzare in che modo questo valore venga influenzato dal metodo adottato. La misurazione delle polveri è realizzata attraverso un sistema gravimetrico, in sintesi: un dato volume di gas di combustione viene aspirato attraverso un filtro, la polvere viene catturata nel filtro e a quel punto il filtro viene pesato in laboratorio prima e dopo il test di campionamento, per misurare la differenza di peso.

La precisione è determinata dall'errore di due parametri:

- Raccolta del peso della polvere;
- Volume del gas.

Al fine di ridurre l'errore, viene raccomandato l'uso di filtri al quarzo. I filtri al quarzo sono più leggeri e sono privi di leganti, poiché sono prodotti attraverso un processo di compressione delle fibre sulla motrice. Questa caratteristica rende i filtri al quarzo ideali per questa applicazione, poiché il loro peso rimane stabile anche quando vengono esposti ad alte temperature.

Continua a pag. 6

Emissioni di Mercurio: Europa e Stati Uniti, due approcci differenti per un unico problema

Negli Stati Uniti vi è una maggiore consapevolezza rispetto all'Europa riguardo i pericoli del deposito di Mercurio alle emissioni.

Gli standard europei stabiliscono che il limite consentito per le emissioni di Mercurio per gli inceneritori di rifiuti urbani è di 50 µg/m³ e 200 µg/m³ per tutti gli altri tipi di emissioni.

Negli Stati Uniti l'approccio al problema è completamente diverso, infatti il limite per ciascuna emissione di Mercurio è dichiarato annualmente in libbre o tonnellate.

Il Governo Federale ha adottato un piano speciale per una drastica riduzione delle emissioni di Mercurio generate sul territorio degli Stati Uniti, denominato *Clean Air Mercury Rule* (CAMR- "Regolamento per la pulizia dell'aria dal Mercurio"). Il CAMR, attraverso un sostanziale piano d'investimento nelle nuove tecnologie per il processo di rimozione nell'emissione e la misurazione dell'emissione di Mercurio, ha l'intento di ridurre le emissioni di Mercurio da 11

tonnellate annue (2006) a 3 tonnellate annue entro il 2020. In realtà, il deposito di Mercurio alle emissioni del mondo intero e presente sul territorio degli Stati Uniti è molto più grande, circa 140 tonnellate all'anno, delle quali il maggior "contributo" proviene dall'Asia e dai Paesi dell'Est Europa. Con questo piano, il governo degli Stati Uniti vorrebbe dimostrare al resto del mondo che la riduzione dell'inquinamento da Mercurio è possibile e realizzabile. Attraverso questo approccio, gli Stati Uniti sperano di riuscire a convincere le città maggiormente inquinanti a prendere provvedimenti riguardo le loro emissioni.

Negli Stati Uniti le maggiori responsabili delle emissioni sono le centrali di combustione di carbone, a causa della quantità di Mercurio contenuta nel carbone estratto dalle miniere locali o importato. Gli stabilimenti sono registrati in conformità agli anni di attività e alla massa di emissione prodotta.

La richiesta tassativa di diminuire le emissioni ha determinato la necessità di avere un Mercury CEM in grado di misurare gli inquinanti fin sotto i 4 µg/m³. Questo limite è da 12 a 50 volte più basso rispetto a quello

europeo.

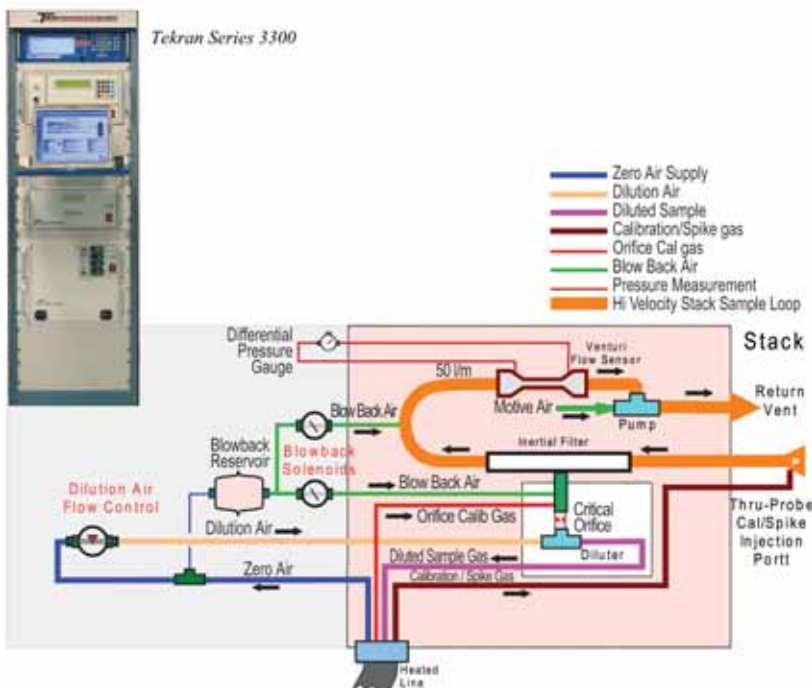
La regolamentazione sul Mercurio richiede come non mai un Mercury CEM con una più alta sensibilità e affidabilità. La *Environmental Protection Agency- EPA* ("Agenzia per la Protezione Ambientale" statunitense) ha promosso un programma sviluppato in collaborazione con i maggiori produttori mondiali del Mercury CEM adeguato al CAMR.

Il programma si conclude con differenti test di accuratezza, i quali consistono nel comparare in tempo reale i processi di misurazione degli strumenti sottoposti al test confrontandoli con i sistemi di riferimento basati sui tradizionali metodi di campionamento ad assorbimento chimico. TCR Tecora è un produttore di riferimento per il sistema di campionamento del Mercurio. Durante questi RATA il Tekran Series 3300 si è rivelato un eccellente Mercury CEM, fornendo allo stesso tempo qualificati test di laboratorio e sul campo, ottenendo il miglior riconoscimento e fornendo ai laboratori dell'EPA due Mercury CEM Series 3300.

Il Mercury CEM della TEKRA: la soluzione al Mercurio in emissione

TCR Tecora, leader europeo nella produzione di sistemi di campionamento per le emissioni, dopo aver realizzato il sistema di campionamento a lungo termine di Diossine, denominato DECS, introduce in Italia e in Europa un nuovo sistema di monitoraggio continuo delle emissioni di Mercurio: il Tekran Series 3300.

L'analisi del Mercurio nella fase gassosa non è qualcosa di nuovo. Sistemi capaci di misurare con accuratezza la concentrazione di Mercurio in ambiente sono in lavorazione da quasi 15 anni. Nonostante la concentrazione totale di Mercurio alle emissioni delle piattaforme industriali sia solitamente di 10 mila volte superiore a quella ambientale, riuscire a misurare la concentrazione del Mercurio nei gas di combustione costituisce una vera e propria sfida.



Inertial Filter Stack Probe

with Dilution, Blowback, Calibration & Spiking

Simplified Flow Diagram

Generalmente, le condizioni per questo processo in camino sono difficili, pertanto i materiali e gli strumenti sono altamente sollecitati. Al fine di misurare il Mercurio alle emissioni è necessario avere un sistema di campionamento che sia in grado di catturare i campioni di gas e li riconduca all'analizzatore di Mercurio. Inoltre, sono necessari un calibratore e un sistema di controllo di qualità che verifichi in modo costante la calibrazione dell'analizzatore e la resa dell'intero sistema.

Il Mercurio in emissione si combina facilmente con altri elementi chimici come il cloro, quindi il sistema di campionamento deve essere realizzato con specifici materiali e soluzioni apposite, al fine di evitare qualunque tipo di perdita del campione durante il processo di campionamento. La qualità del sistema di campionamento è un fattore chiave per assicurare l'accuratezza della misurazione della concentrazione e deve rispettare le norme vigenti.

Il Tekran Series 3300 consiste in un sistema di campionamento, flangiato al camino, caratterizzato da un sistema di diluizione con una sonda isocinetica, riscaldata e inerziale, che ha lo scopo di catturare i gas di combustione senza polvere. Il campione viene così prelevato e trattato in nell'unità di condizionamento. Il modulo di condizionamento separa il Mercurio in elementare (insolubile) e ionico (solubile in acqua). Ricombinazione e interferenze sono evitate attraverso la rimozione del SO₂ e di altri gas attraverso il sistema termale condizionatore/sfrangiatore brevettato dalla Tekran, il quale non richiede reagenti chimici.

Questo sistema all'avanguardia permette di misurare allo stesso tempo il Mercurio totale (Hgt) e quello elementare (Hg₀) e il Mercurio ionico tramite un calcolo differenziale.

Le correnti condizionate vengono analizzate attraverso l'analizzatore di vapore della Tekran Model 2537A Mercury, il quale utilizza una pre-concentrazione di oro puro e un

rilevatore a vapore atomico freddo e fluorescente.

Il sistema è largamente utilizzato nel mondo ed è stato testato per essere stabile, affidabile e accurato anche nelle condizioni più dure e rigorose. Progettato per essere utilizzato nel tempo, la cartuccia di puro oro brevettata dalla Tekran è immune agli effetti del tempo e non è soggetta al degrado come altre cartucce prodotte utilizzando sabbia d'oro, gel di silice o lana. La Series 3300 è fornita di un sistema di calibrazione per il Mercurio elementare. Questa è la componente più innovativa della serie 3300, perché, oltre agli analizzatori di calibrazione standard senza gas, rappresenta un sistema totale di convalida, attraverso l'iniezione di spike di masse precise e conosciute di Mercurio nella linea di campionamento, al fine di verificarne l'intera prestazione. L'iniezione di spike dà l'opportunità di comprovare in tempo reale l'esito dato dal sistema e fa sì che questo venga confrontato con i processi di misurazione.

Basato su fondamentali proprietà fisiche, l'approccio innovativo del Tekran garantisce una stabilità nel lungo periodo e possiede dei meriti che ne garantiscono una continua validità nel tempo.

PROGETTO ARMSTRONG: Comparazione del test di riferimento sul Mercurio

Vi siete mai chiesti perché i test di Mercurio alle emissioni vengano condotti dagli americani in modo diverso rispetto agli europei? In effetti, negli Stati Uniti per i test di riferimento viene adottato il sistema denominato *Ontario Hydro Method* (OHM), mentre in Europa quello denominato EN 13211. Quale dei due metodi può assicurare il migliore e più affidabile risultato nella misurazione di riferimento?

A questa domanda hanno tentato di rispondere gli scienziati della *Energy Research Center of Lehigh University of Pennsylvania* (US), in collaborazione con gli scienziati del CESI Ricerche di Milano.

Il Governo Federale degli Stati Uniti

ha adottato un piano speciale per la riduzione di Mercurio alle emissioni generato sul territorio statunitense, causato principalmente dalle centrali di combustione del carbone, chiamate *Clean Air Mercury Rule* (CAMR). Il CAMR, attraverso un sostanziale piano d'investimenti in nuove tecnologie utili a ridurre le emissioni di Mercurio e a misurarne le quantità, ha l'obiettivo di ridurre l'emissione di Mercurio dalle 11 tonnellate annue (2006) a 3 tonnellate annue entro il 2020.

Dal primo gennaio 2009 sarà necessario installare il sistema certificato Mercury CEM su un gran numero di centrali di combustione del carbone. Stando alla certificazione, il Mercury CEM dovrebbe raccogliere durante 12 mesi i dati relativi alle emissioni di Mercurio. La relazione sui dati raccolti, utili al monitoraggio della norma, inizierà dal primo gennaio 2010.



Isostack plus

Supportato dall'EPA e dall'EPRI, dall'Associazione delle Compagnie Elettriche statunitensi e dal Ministero per lo Sviluppo Economico italiano, *The Institute for Environment and Sustainability of the Joint Research Centre*, attraverso il CESI Ricerche e con il prezioso aiuto della Allegheny Energy, la ERC ha organizzato un test sul campo che qui chiamiamo "Progetto Armstrong", dove i Mercury CEM presenti sul mercato e il metodo delle trappole assorbenti vengono testati sul campo all'Allegheny Energy's Armstrong Power Station e comparati secondo il metodo di riferimento.

Continua a pag. 6

Certificazione DECS

Fin dalla sua introduzione sul mercato europeo, il DECS ha ottenuto importanti riconoscimenti, nonostante la sua così giovane storia. Il DECS è stato certificato mCERTs: il test di valutazione è stato completato nel novembre del 2006 e la certificazione è stata emessa il 12 dicembre 2006 dal CESI di Milano (Italia).



La certificazione segue il protocollo definito dall'Uk Environment Agency, in ottemperanza agli standard e alle procedure fissate dalla *Performance Standards and Test Procedures for Automatic Isokinetic Samplers*, versione del 2 settembre 2005. Che cos'è l' mCERTs? La *Environment Agency*, l'Istituto inglese per la Protezione Ambientale, ha messo a punto il *Monitoring Certification Scheme* (mCERTs) per abilitare i sistemi di misurazione ambientale che rispondono ai criteri di qualità e conformità richiesti dall'Istituto stesso.

L' mCERTs è applicabile per la certificazione dei sistemi di monitoraggio, per la certificazione delle competenze dei tecnici, per l'accreditamento dei consulenti di laboratorio e di verifica. Questa certificazione ha lo scopo di garantire ai regolatori che la strumentazione certificata sia in grado di produrre risultati attendibili, rispettando le richieste delle norme vigenti e le specifiche dei costruttori. Allo stesso tempo, all'utilizzatore finale viene assicurato che l'impianto mCERTs è robusto e risponde agli standard e alle specifiche della *Environment Agency*. La certificazione garantisce che i dati misurati sono attendibili e accurati e

quindi possono essere utilizzati per comunicazioni pubbliche ufficiali. Essa si propone ai costruttori di strumentazioni come valutazione indipendente di un'Organizzazione stimata e riconosciuta, facilitando l'introduzione dei prodotti sia sul mercato britannico che su quello internazionale.

Test sul campo

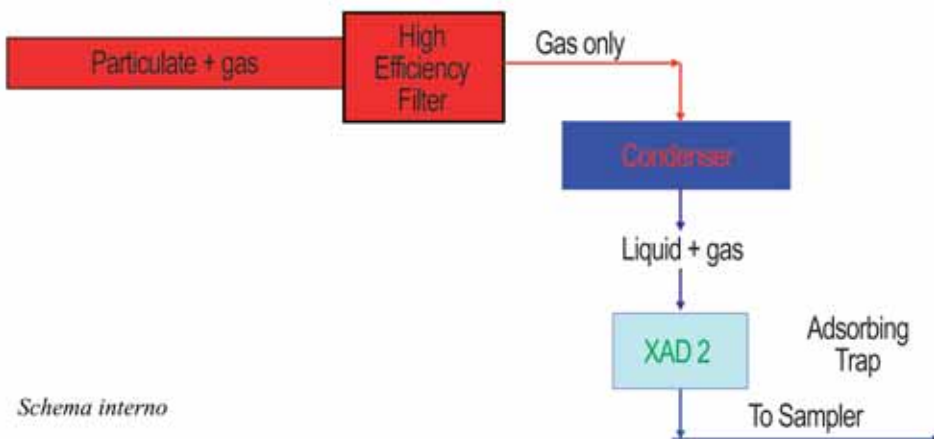
Tecora ha eseguito dei test, in maniera indipendente, assieme ad un qualificato laboratorio nazionale accreditato dal Sinal per testare l'effettiva capacità del DECS di catturare Diossine e Furani in ottemperanza allo standard EN 1948-1.

Abbiamo testato il DECS per tre volte nell'arco di sei mesi.

I test sono stati eseguiti su due inceneritori di rifiuti urbani della Lombardia durante la loro consueta attività.



Inceneritore



Schema interno

Test sulle emissioni PCDD/PCDF

L'obiettivo delle misurazioni è quello di comprovare la validità del DECS per il campionamento del contenuto totale di Diossine in emissioni, sia nella fase solida che gassosa, attraverso dispositivi realizzati per catturare i microinquinanti.

Il secondo obiettivo dei nostri test è quello di verificare le potenziali perdite residue dei campioni di Diossine nel gas condensato raccolto dopo la trappola d'assorbimento. Il DECS, un campionatore isocinetico che adotta il sistema di campionamento con filtro-condensatore, metodo previsto dalla norma europea EN 1948-1 e dal metodo americano EPA 23.

La raccolta delle Diossine è ottenuta attraverso efficienti filtri al quarzo riscaldati per le polveri e trappole adsorbenti a gas umido riempite di resina XAD2.

I metodi EN 1948-1 e EPA 23 sono simili, eccetto per l'analisi sulla condensa che è richiesta dalla Norma Europea ma non da quella americana. Il laboratorio provvede a:

- Preparare i dispositivi per il campionamento;
 - Raccogliere i campioni;
 - Estrarre e analizzare i campioni.
- Durante uno di questi campionamenti è stata raccolta e analizzata anche la condensa. L'intenzione di Tecora era testare la condensa dopo la trappola assorbente per scoprire se la concentrazione di Diossine era realmente trascurabile come ci si aspettava.

Test di valutazione

In assenza di una procedura di valutazione, abbiamo fissato come nostro obiettivo quello di considerare il test positivo secondo quanto segue:

- Confrontando i dati storici della concentrazione di Diossine testati negli impianti secondo il metodo EN 1948
- Eccedendo i limiti della "spike recovery" come previsto dal metodo EN 1948.

Di seguito chiariremo alcuni precedenti riguardanti le sostanze di riferimento marcate o spikes.

Sostanze di riferimento marcate o spikes

Le sostanze di riferimento marcate o spikes sono composti chimici che possiedono caratteristiche chimiche identiche alle sostanze da campionare, anche se differiscono per alcuni atomi marcati (Isotopi marcati).

Ci sono due gruppi di spikes:

- il primo gruppo è composto da tre congeneri che vengono utilizzati per controllare l'efficienza della filtrazione;
- il secondo gruppo è costituito da 13 congeneri utili al controllo dell'efficienza dell'estrazione.

Una data quantità di spikes utilizzate per garantire l'efficienza della filtrazione vengono unite al dispositivo di campionamento e poi estratte in laboratorio.

Questa procedura è denominata "sampling standards recovery" o "spike recovery"; le spikes di campionamento e la loro quantità per l'utilizzo citato vengono definite dalla norma EN 1948.

In particolare sono le seguenti:

- 13C12-1,2,3,7,8- PeCDF 400pg
- 13C12-1,2,3,7,8,9- HxCDF 400pg
- 13C12-1,2,3,4,7,8,9- HpCDF 800pg

Risultati dei test

Nella tabella qui sotto abbiamo riassunto i risultati ottenuti dai test condotti da Tecora

Sampling 1 Analysis filter + XAD2	
Dioxins TEQ concentration	9,2 pg/Nm ³
Sampling spike recovery	meet the standards
Sampling 2 Analysis filter + XAD2	
Dioxins TEQ concentration	3,9 pg/Nm ³
Sampling spike recovery	meet the standards
Sampling 3 Analysis filter + XAD2	
Dioxins TEQ concentration	3,8 pg/Nm ³
Sampling spike recovery	meet the standards
Sampling 3 Condensate	
Dioxins TEQ concentration	below LOD
Sampling spike recovery	meet the standards



DECS

Conclusioni sui test

La struttura del DECS si adegua perfettamente ai requisiti per la raccolta di Diossine per il controllo delle emissioni in camino.

La raccolta del campione tramite filtro condensatore e trappola assorbente su gas umido si dimostra efficace.

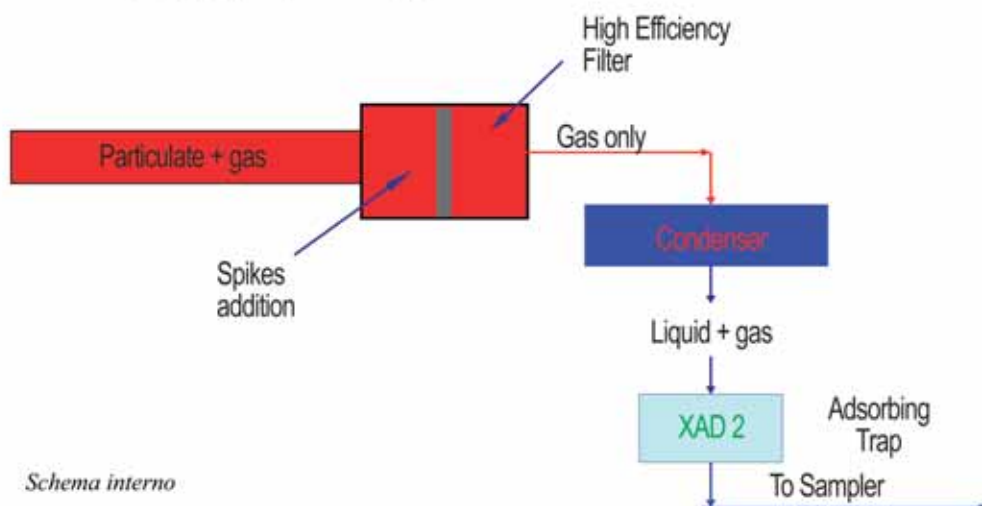
Il sistema risulta attendibile e affidabile.

I risultati dei test dimostrano che le Diossine contenute nella condensa sono trascurabili quando vengono campionate con il filtro condensatore e la trappola assorbente. La raccolta della condensa e il trattamento per le analisi risultano piuttosto difficili e complicati.

Tecora offre differenti opzioni per la raccolta della condensa, ma dopo alcuni test siamo giunti alla conclusione che il metodo EPA 23 è più pratico, considerato che l'analisi sulla condensa non è necessaria.

I test non finiscono mai

Da quando Tecora ha condotto i propri test, sono stati realizzati ulteriori test dai clienti anche in condizioni non ottimali; molti test equivalenti sono stati condotti al fine di comparare il metodo DECS con i sistemi di campionamento isocinetici portatili 1948. Finora questi test hanno prodotto risultati soddisfacenti.



Schema interno

Progetto Armstrong...

Per questo, nel luglio del 2006, tutte le parti coinvolte si sono incontrate all'Allegheny Power Station per partecipare al test sul campo. In particolare, il CESI Ricerche ha utilizzato il sistema di campionamento Isostack Plus con EN 13211 TCR Tecora e un Multi Stage Stack Impactor (MSSI) per il test sulle polveri PM 2.5 e PM 10.

Nel rapporto finale della Lehigh University leggiamo:

In sintesi, l'EN 13211 è, per molti aspetti, simile all'OHM. La differenza principale è che il rapporto isocinetico è controllato dal computer (non è necessario un operatore) e vengono utilizzati solo tre impinger. Questi impinger sono più piccoli se comparati con quelli della Smith Greenburg. Inoltre, il volume del campionamento è minore e il tempo utile per il campionamento è inferiore comparato all'OHM. Queste caratteristiche rendono la norma EN 13211 preferibile in quanto ha dei costi inferiori.

Oltretutto, l'Isostack Plus e i suoi accessori sono dotati di estrema flessibilità, poiché con gli stessi equipaggiamenti e gli stessi componenti del sistema di campionamento è possibile testare:

1. I metalli pesanti. La misurazione dei metalli comprende: Arsenico (As), Cadmio (Cd), Cromo (Cr), Cobalto (Co), Rame (Cu), Piombo (Pb), Magnesio (Mn), Mercurio (Hg), Nickel (Ni), Tallio (Tl), Vanadio (V), Antimonio (Sb);
2. Unendo l'impattatore MSSI alle indagini standard e operando alcune modifiche al sistema di campionamento è possibile utilizzare il campionamento delle polveri con PM 2.5 e l'impattatore PM 10 in ottemperanza alla EN 13284-1. Quindi, con i sistemi Isostack è richiesto meno tempo per il campionamento, solo 45 minuti, meno risorse, solo un operatore per sistema, contro i due dell'OHM, e meno materiale chimico, solo 150 ml, mentre vengono assicurati operazioni di campionamento più stabili, grazie a meno volume e buona assorbenza, dovuta alla corrente laterale, controllo

e calcolo isocinetico automatico, registro dei dati integrato con possibilità di scaricare dal computer.

MSSI ...

Al fine di aumentare la precisione del volume e di raccogliere più polveri, è raccomandabile una durata maggiore dei tempi di campionamento. Inoltre, per raggiungere l'obiettivo, è consigliabile utilizzare un campionatore isocinetico automatico, come l'Isostack Basic o l'Isostack Plus, che permettono di campionare per un periodo prolungato un preciso volume di gas misurato attraverso un flussimetro e in grado di controllare le condizioni isocinetiche, con un minimo coinvolgimento dell'operatore.

Il campionatore isocinetico automatico garantisce un volume di misurazione con una precisione intorno al 2% e salva i costi di gestione grazie alla riduzione di operatori richiesti per monitorare e gestire i test di campionamento. Al fine di comprendere la natura delle polveri, per identificare i processi di emissione e per ottimizzare le emissioni, è necessaria una misurazione delle particelle.

Possibili particelle naturali possono essere le seguenti:

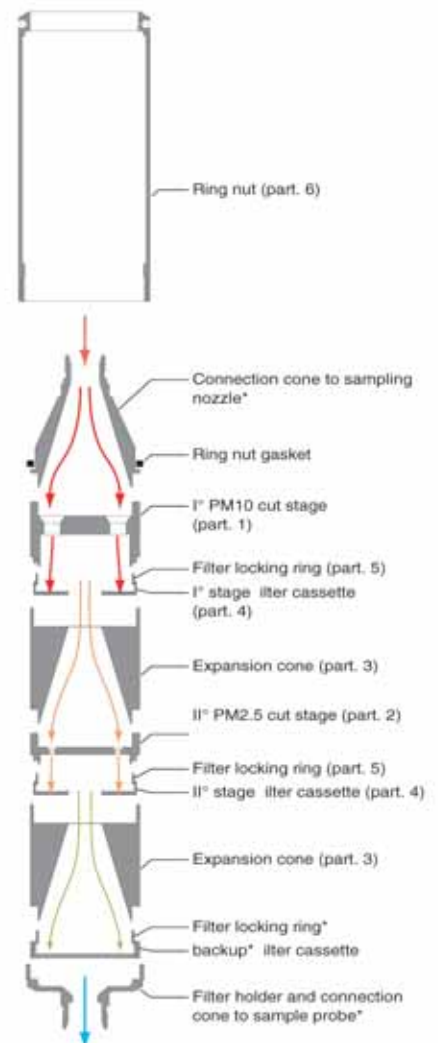
- Residui solidi nei gas di combustione dovuti ad erosioni terrestri;
- Particelle originate dall'erosione dei metalli presenti negli impianti;
- Materiale non combustibile;
- Presenza di carbone nero in caso di combustione CH4.

In relazione al metodo di campionamento disponibile, si possono considerare tre tipi di approccio:

1. Sonda isocinetica integrata e riscaldata;
2. Ciclone PM 10 e PM 2.5;
3. Campionamento attraverso impattatore multi fase.

Le differenze sostanziali sono le seguenti:

1. La sonda isocinetica è un metodo ben testato, ma non permette il taglio dimensionale;
2. I Ciclone sono un metodo ben testato, ma parte del campione non può essere raccolto nei filtri ed essere così disperso; per questo motivo non è un metodo ideale;
3. La prova attraverso l'impattatore multi fasi MSSI, con una bassa concentrazione di polvere, garantisce la massima raccolta di polvere in differenti misure sia PM 10 che PM 2.5. La polvere entra nell'impattatore, viene accelerata ad alta velocità e sbatte contro le membrane del filtro grazie alla forza d'inerzia. In questo modo la polvere rimane legata al filtro, così da evitare ogni dispersione del campione per il successivo processo di analisi.



Schema interno