

CHIMICA AMBIENTALE

CdL triennale in
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e la Natura

Docente
Pierluigi Barbieri

SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali, CHIM/12

TABELLA 3.1 • Valori di riferimento della qualità dell'aria rispetto al contenuto di gas inquinanti espressi in ppm

Gas	OMS	USA	Canada	UE	Australia	Cina	India
Ozono, O ₃ su 8 ore 1 ora	0,051 —	0,075 —	— 0,082	0,061 —	(0,08 su 4 ore) 0,10	— 0,061-0,10	0,051 0,092
Monossido di carbonio, CO su 8 ore 1 ora	—	9	13	9	9	(3,5-5,3 in un giorno)	5,3 3,5
Biossido di azoto, NO ₂ su 1 ora 1 anno	0,11	0,10	0,21	0,11	0,12	—	—
Biossido di zolfo, SO ₂ su 1 ora 24 ore 1 anno	0,021 (0,19 per 10 minuti)	0,053 0,075	0,053 0,33	0,021 0,13	0,03 0,20	0,021-0,042 —	0,021 —
	0,008	0,14	0,115	0,05	0,08	0,019-0,096	0,031
	—	0,03	0,023	—	0,02	0,008-0,039	0,019

Nota: dato che tutte le specie elencate sono gas, la scala in ppm ha la base di moli/moli, equivalenti a volume/volume.

TABELLA 3.2 • Valori di riferimento relativi alla presenza nell'aria di particolato, espressi in µg m⁻³

Paese o organizzazione	PM _{2,5} su 24 ore annuale	PM _{2,5} su 24 ore annuale	PM ₁₀ su 24 ore annuale	PM ₁₀ annuale
OMS	25	10	50	20
USA	35	15	150	—
Canada	(30)	—	—	—
UE	—	(25)	50	40
Australia	(25)	(8)	50	—
Cina	—	—	50-250	40-150
India	60	40	100	60

Nota: le cifre fra parentesi tonde sono valori di riferimento provvisori.

Quali sono gli inquinanti atmosferici oggetto di max attenzione nel FVG?

Principali criticità ambientali e azioni di risposta per il territorio della Regione Friuli Venezia Giulia

https://www.regione.fvg.it/rafvfg/export/sites/default/RAFVG/ambiente-territorio/tutela-ambiente-gestione-risorse-naturali/FOGLIA209/allegati/Rapporto_criticitx_allegato_a_DGR_2405.pdf

Le criticità principali relative alla tematica "Aria" risultano essere il PM10 e gli ossidi di azoto (NOx).

Tali inquinanti, per le loro caratteristiche di rilevanza sotto il profilo della salute umana che obbliga un loro costante monitoraggio (D.Lgs. 155/2010) e data la loro rilevanza in termini di vasta diffusione sul territorio regionale, risultano essere criticità su cui è prioritario intervenire, coerentemente con le politiche europee di settore (Direttiva 2008/50/CE) e con la pianificazione regionale di settore (Piano di miglioramento della qualità dell'aria e Piano di Azione Regionale).

Indicatore	DPSIR	Livello di attenzione	
PM10	S/P	⊗	A
<i>Aree critiche: bassa pianura, pordenonese, triestino (zona costiera) con superamenti della soglia di 35 gg. con concentrazione medie > 50 ug/mc. Fonti principali (in ordine): riscaldamento domestico e nel terziario (combustione non industriale), trasporto su strada, combustione nell'industria (INEMAR⁴ 2007).</i>			
NOx	S/P	⊗	A
<i>Criticità associate ai principali agglomerati urbani ed industriali, aree portuali e principali vie di comunicazione. Fonti principali (in ordine): trasporto su strada, combustione nell'industria, produzione di energia e trasformazione combustibili (PRMQA e INEMAR 2007).</i>			

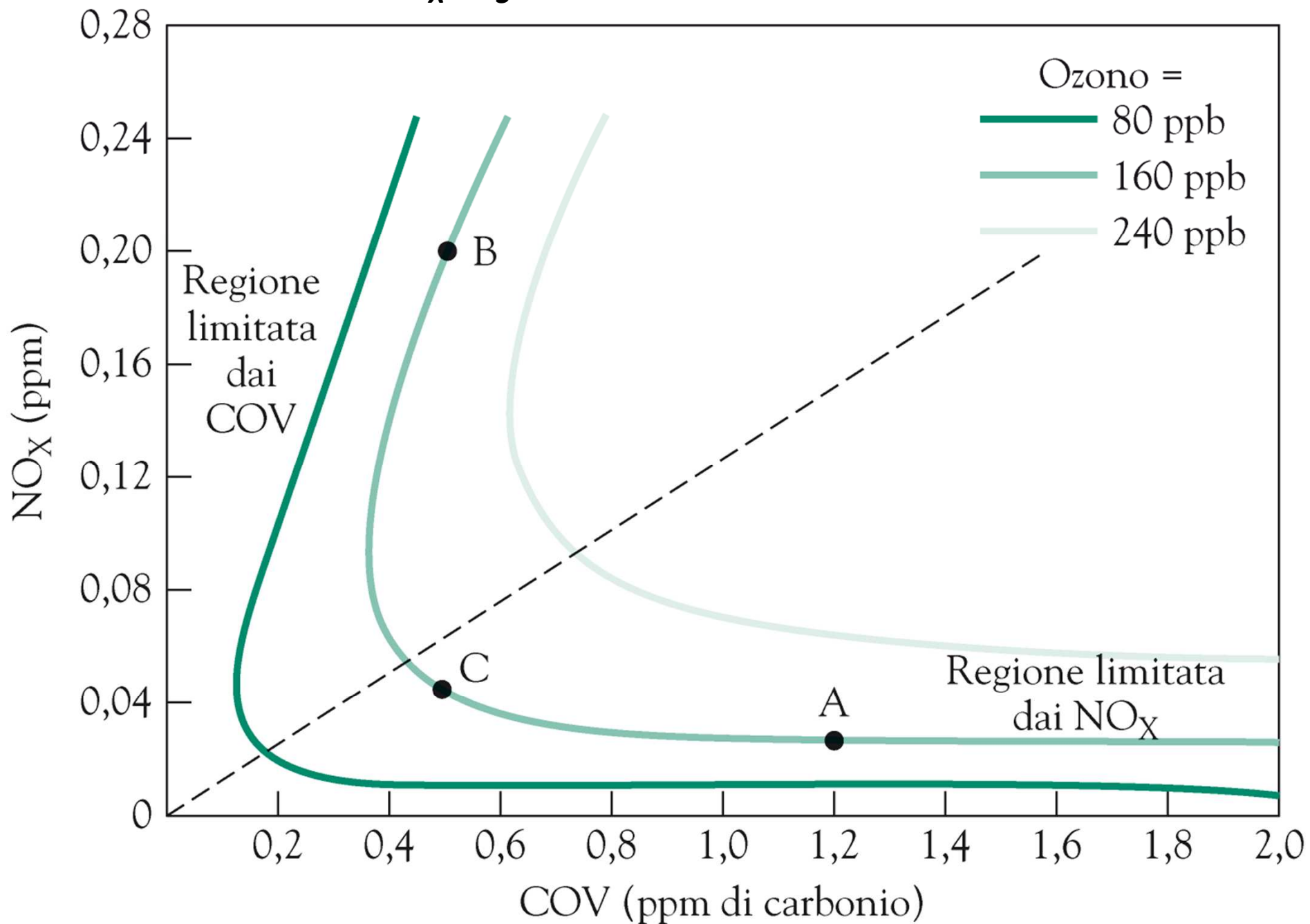
Risposte	Obiettivi Strategia Europea 2020		Coerenza con le finalità della normativa europea		Coerenza con le finalità della normativa nazionale		Coerenza con la Pianificazione regionale di settore	
Adegamenti e miglioramenti in impianti di riscaldamento	Si	Riduzione dei consumi energetici; Investire nell'efficienza energetica	Si	Direttiva 2008/50/CE	Si	D.Lgs. 155/2010	Si	PRMQA; PAR
Ammodernamento impiantisti-co industriale	Si	Riduzione dei consumi energetici dei comparti produttivi	Si	Direttiva 2008/50/CE	Si	D.Lgs. 155/2010	Si	PRMQA; PAR
Promuovere il trasporto collettivo (privilegiando il trasporto non su gomma) ovvero a modalità di trasporto alternative (ad es. auto elettriche/ibride) e alla pluri-modalità, anche con riferimento al trasporto merci	Si	Modernizzazione e decarbonizzazione del settore dei trasporti; riduzione delle emissioni inquinanti; riequilibrio modale di merci e passeggeri anche attraverso sistemi collettivi o di con-divisione del servizio (sharing – pooling)	Si	Direttiva 2008/50/CE	Si	D.Lgs. 155/2010	Si	PRMQA; PAR; PRITMML

PAR - Piano d'Azione Regionale;

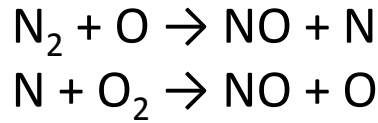
PRITMML - Piano Regionale delle Infrastrutture di Trasporto, della Mobilità delle Merci e della Logistica;

PRMQA - Piano regionale di miglioramento della qualità dell'aria

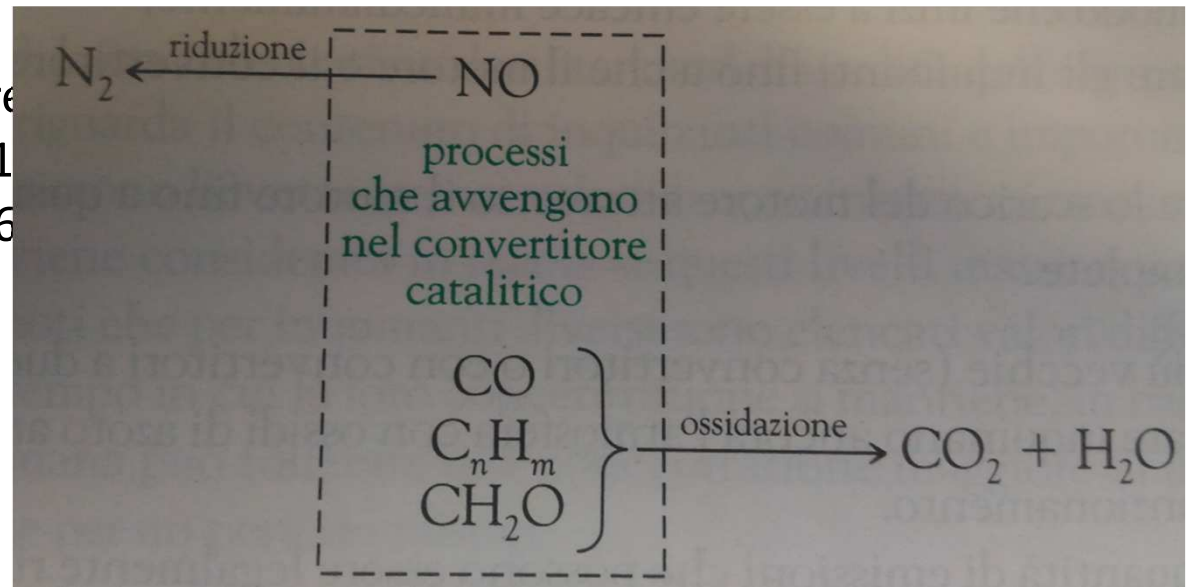
RELAZIONE TRA NO_x , O_3 E COV



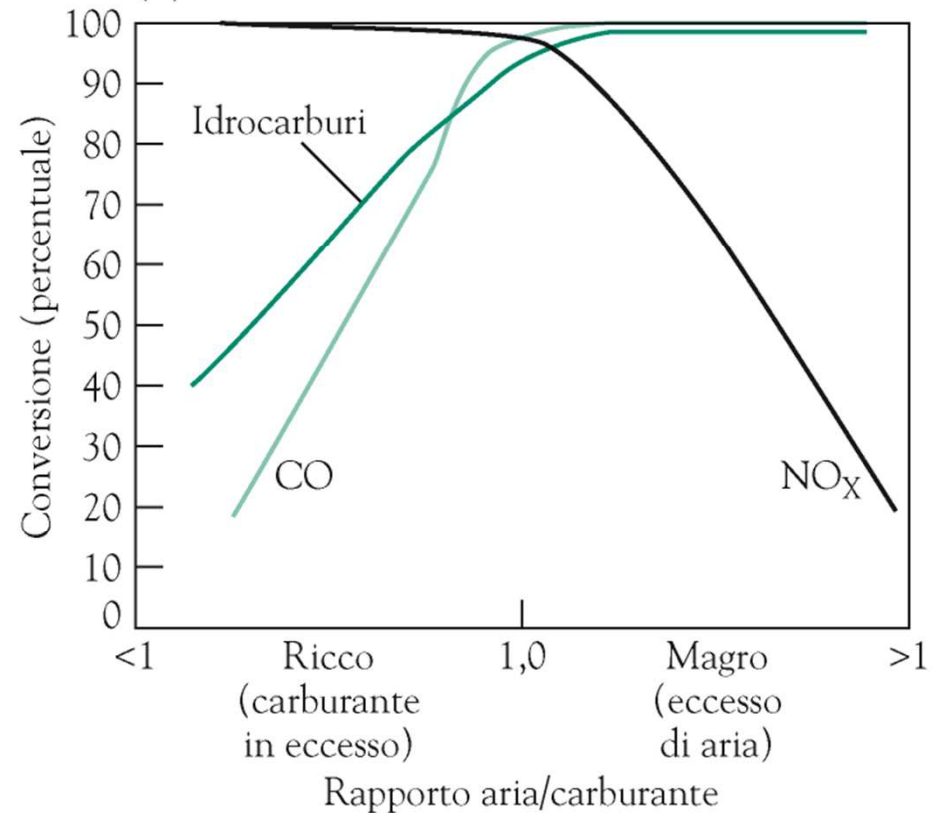
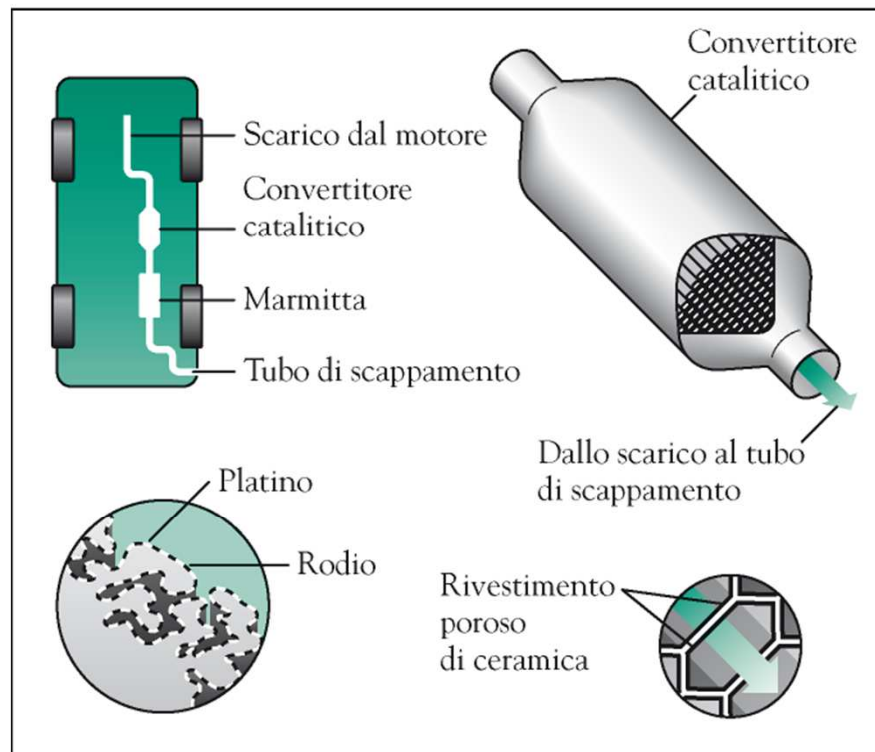
Il **traffico automobilistico** rappresenta una fonte importante di inquinamento atmosferico Baird, cap.3.10, 3.11
 NO termico, formazione a $T > 1600^\circ\text{C}$



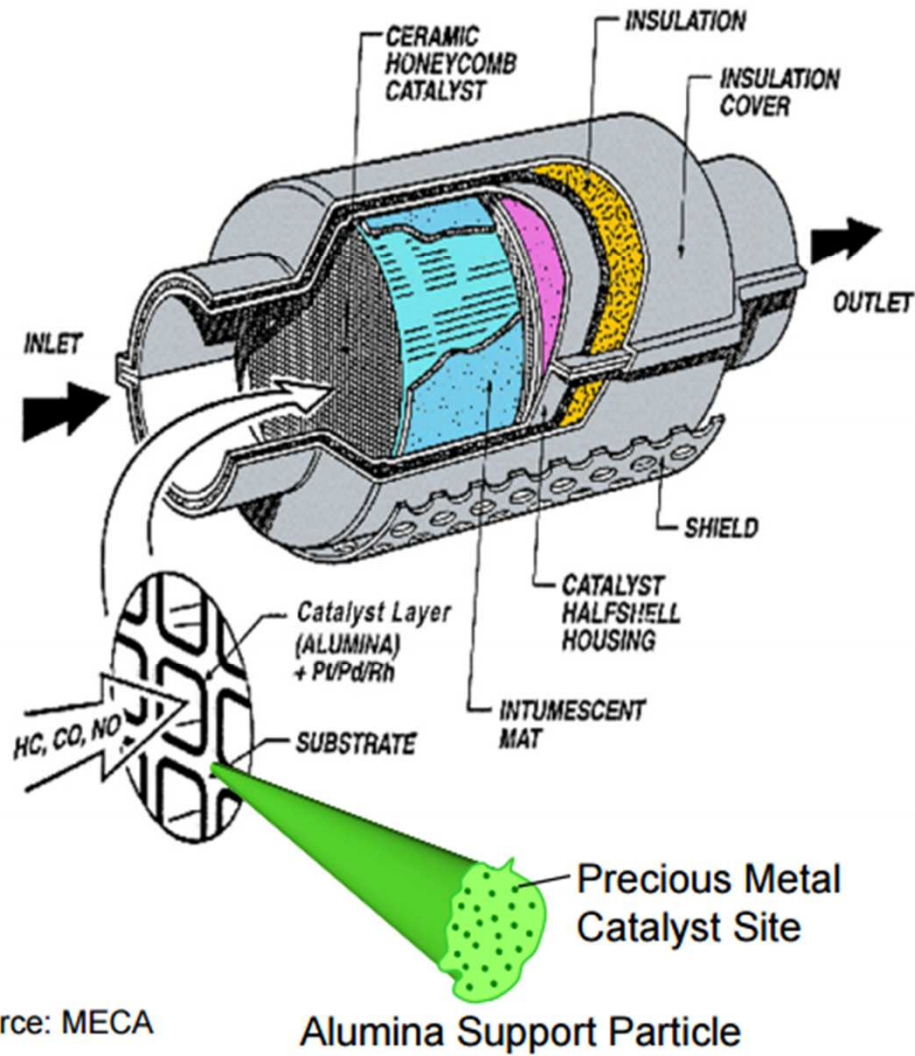
ABBATTIMENTO DI NOX E COV :



(a)



THE THREE-WAY CATALYTIC CONVERTER



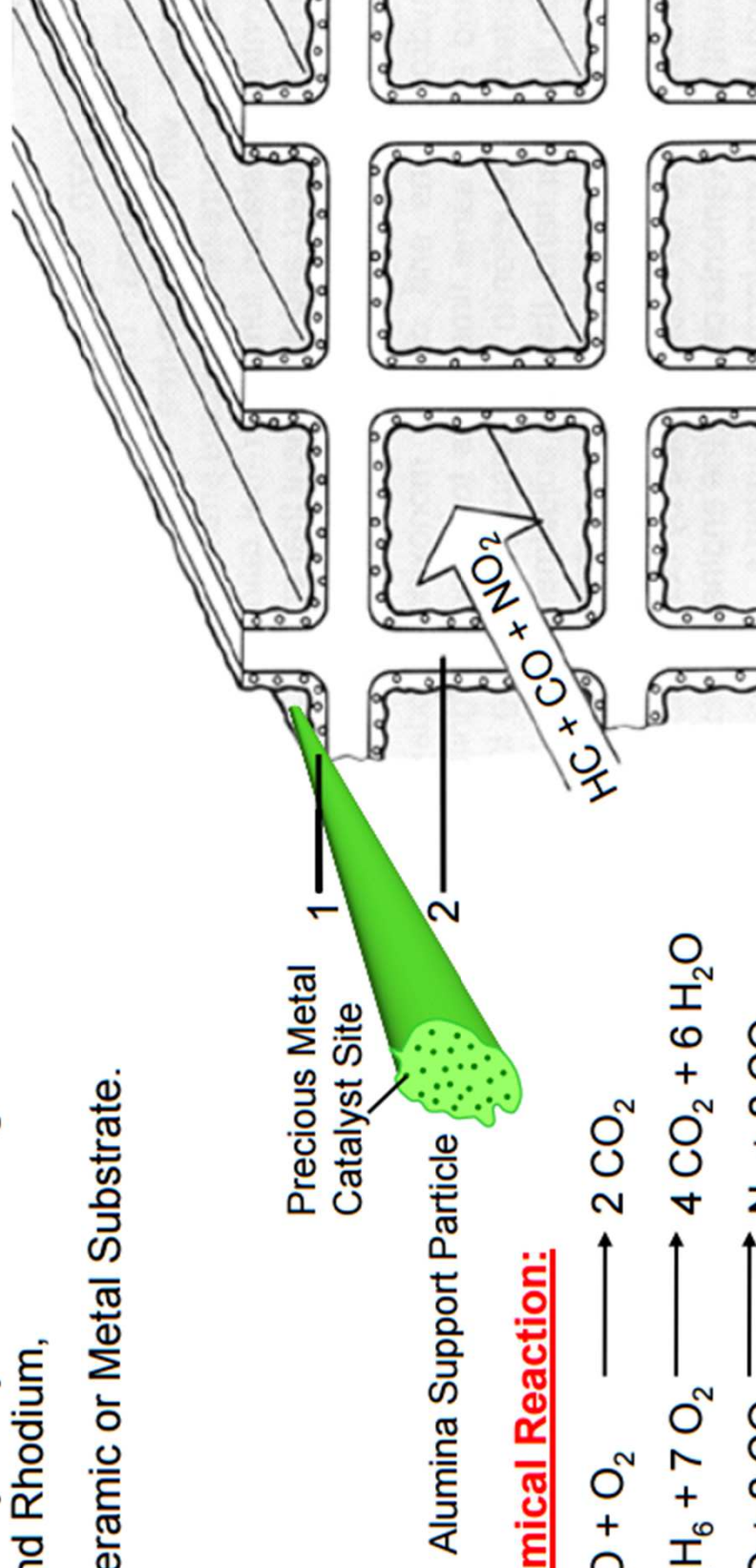
- Catalyst Layer Open Porous Structure With Support Materials of High Thermal Stability
- Mounting Materials With Improved Durability
- High Cell Density Ceramic or Metallic Substrates
- Insulation for Heat Management

Source: MECA

Alumina Support Particle

METHOD OF OPERATION OF THE THREE-WAY CATALYTIC CONVERTER

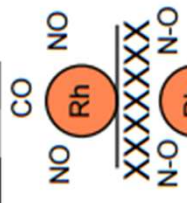
- 1 Catalyst Layer Containing Platinum and Rhodium,
- 2 Ceramic or Metal Substrate.

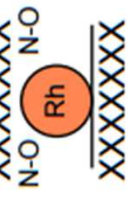


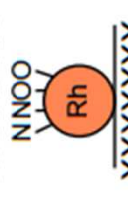
Chemical Reaction:

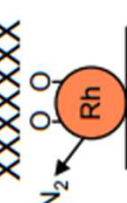


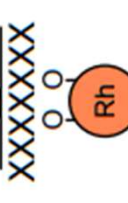
THREE-WAY CATALYST REACTION MECHANISM

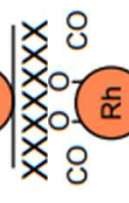
- 

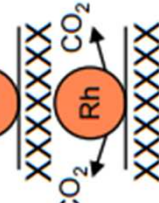
Clean Rh Surface
- 

NO Molecules Attracted to Rh – Electron Bond Stretch
- 

N Atoms and O Atoms Share Electron Bond With Rh
- 

N Atoms Combine and Desorb as N_2 Molecules
- 

Oxygen Atoms Remain
- 

CO Molecules React With Oxygen Atoms to Form CO_2
- 

CO_2 Desorbs Leaving a Clean Rh Surface

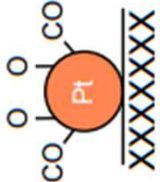
**CO Is "Friend" and "Foe". Here "Friend" Reductant
CO Removes the O That Is Stuck on Rh Surface.**

Pt SURFACE PROVIDES THE MEETING PLACE FOR OXIDATION REACTANTS

1.  Clean Pt Surface

2.  O₂ Molecule Attracted – Electron Bond Stretch

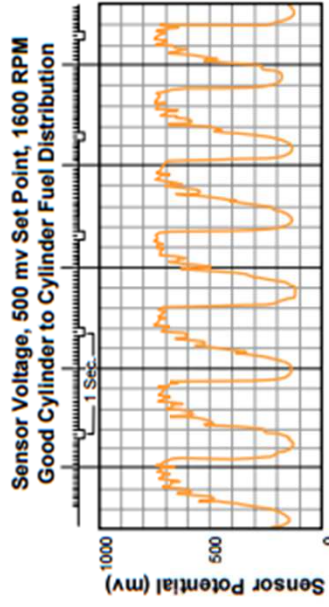
3.  O Atoms Share Electron With Pt

4.  CO Reacts With O Atoms to Form CO₂

5.  CO₂ Desorbs, Leaving a Clean Pt Surface

Excess "Foe" CO Is Oxidized to CO₂.

BASE METALS ASSIST BY STORING AND RELEASING OXYGEN



Catalyst Inlet

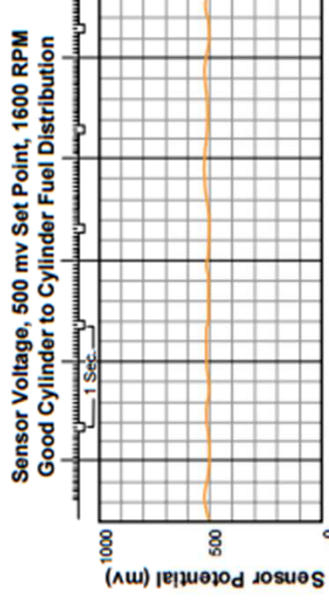
Lean



Rich



Lean – Too Much Oxygen
Rich – Insufficient Oxygen
Cerium Oxides (Ceria)



Catalyst Outlet

Ce₂O₃ Captures Excess O₂ That Would Escape the Tailpipe and Saves it for CO Oxidation When in Short Supply. The Act of O₂ Storage Enhances NO Reduction.

Attenzione allo zolfo nei combustibili quando si impiegano i catalizzatori

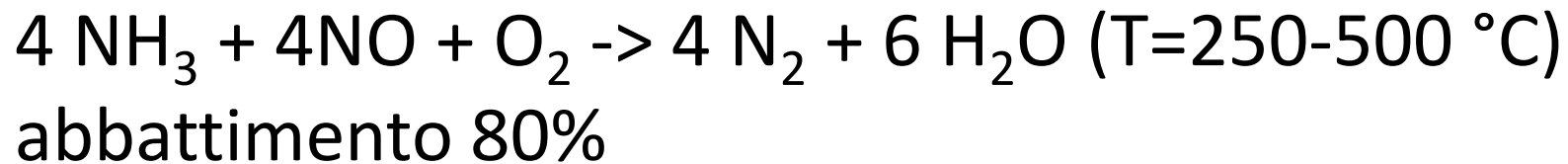
$\text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$

E formazione di solfato che copre e disattiva i siti attivi dei catalizzatori

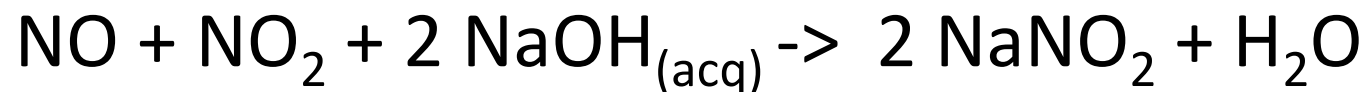
Emissioni di NO_x da impianti per la produzione di energia

Per ridurre emissioni NO_x

- Diminuire temperatura fiamma o ricircolo frazione di gas di scarico
- Combustione in più fasi (1. alta T, poco O₂; 2. T<, aggiunto O₂ per combustione completa del combustibile): si dimezzano emissioni di NO
- Riduzione catalitica selettiva (SCR)

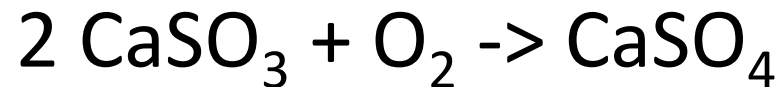


- Assorbimento umido dei gas di scarico (*scrubber*)



Carbone pulito?: riduzione delle emissioni di SO₂ da centrali elettriche (Baird 3.19)

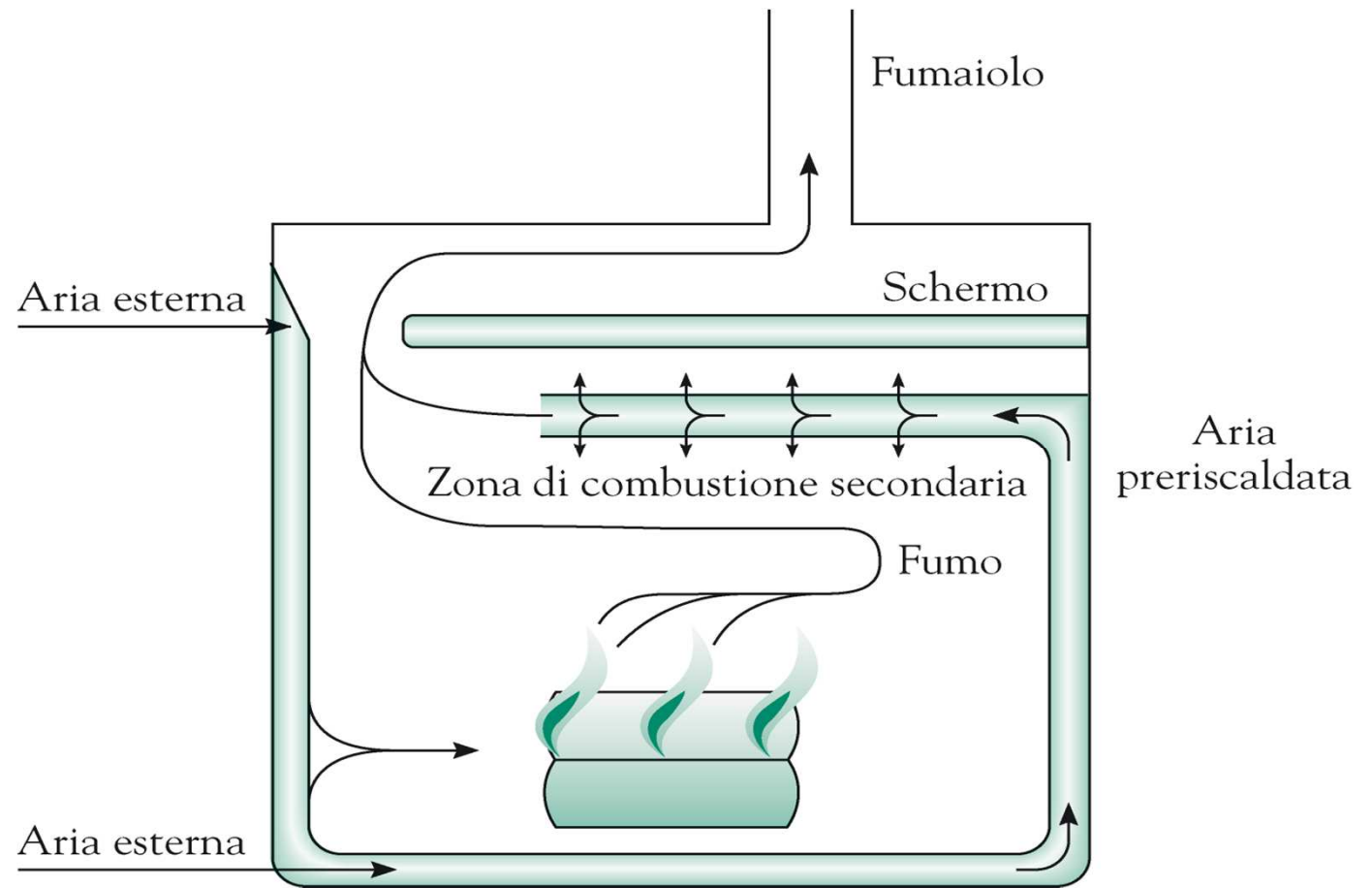
Lavaggio o desolforazione dei gas combusti



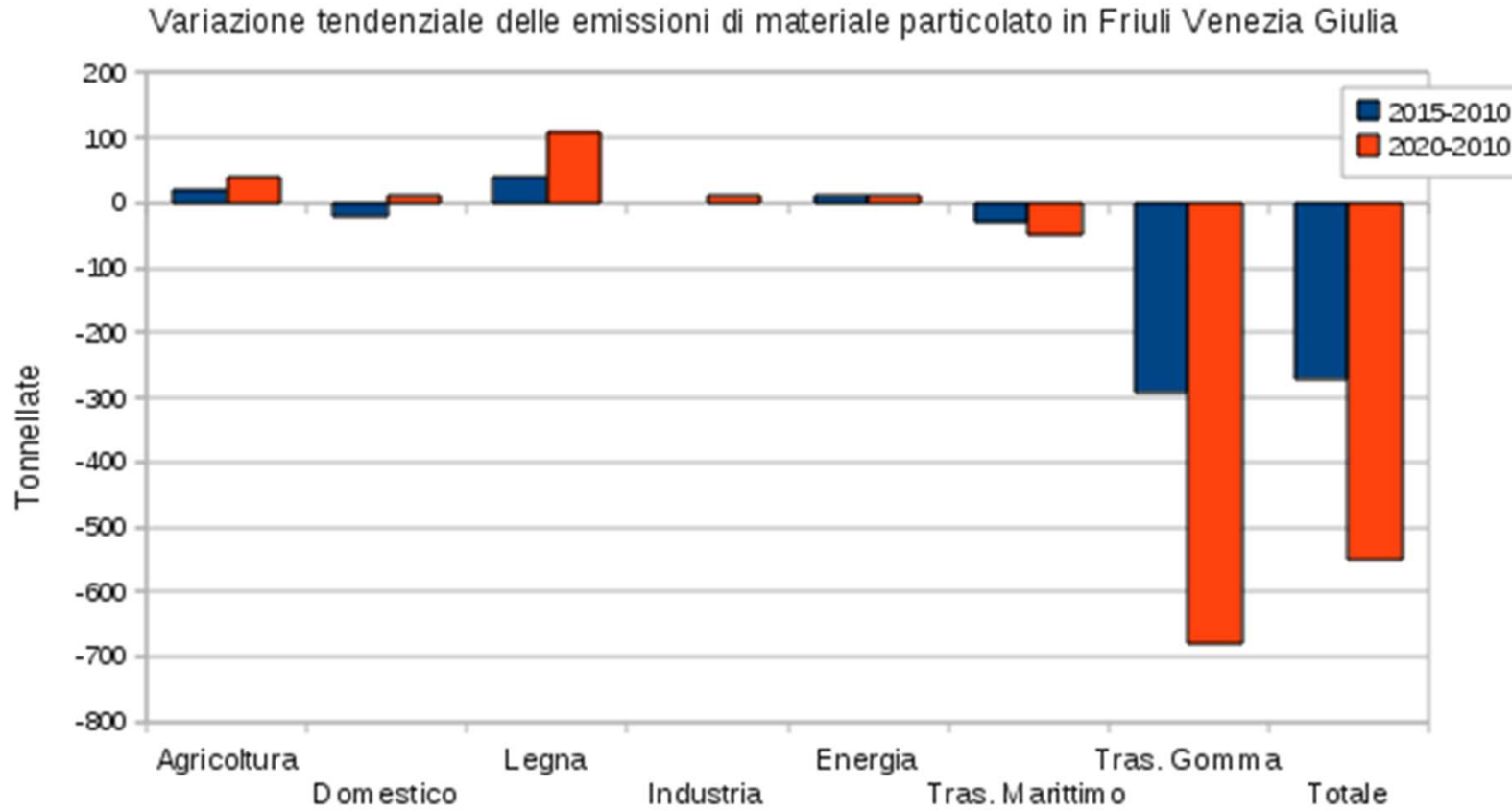
Lavaggio a umido rimuove più SO₂ (> 90%) che a secco (> 70%)

Il fumo delle stufe a legna

Baird 3.26



http://cmsarpa.regione.fvg.it/cms/tema/aria/pressioni/Combustioni_biomasse/combustione_legna.html#



Seminario 3 Marzo 2016 STA srl - Quarto d'Altino (VE)
Misure alle emissioni di polveri e gas: sistemi di misura e campionamento

Emissioni da combustione domestica di biomasse



PIERLUIGI BARBIERI

Università degli Studi di Trieste

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche

ARCo SolutionS S.r.l. – Spin Off DSCF



*Ordine provinciale
dei Chimici di Trieste*

Università degli Studi di Trieste

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche - DSCF

«La casa delle scienze chimiche in FVG»

Gruppo di ricerca in chimica ambientale

Particolato aerodisperso - composti organici volatili

Ambiente Ricerca Consulenze e Soluzioni Sostenibili srl

Spin off del DSCF: ARCo SolutionS srl

Unità Operativa Sviluppo e Ricerca Techno AREA, Gorizia

Iscritta alla Sezione speciale del Registro delle Imprese per le **START-UP INNOVATIVE**

Gruppo LEGNO Agripolis (Legnaro – PD)

Ordine Professionale dei Chimici di Trieste

Progetti su caratterizzazione PM riferibili a combustione da biomasse	Immissioni (recettori)	Emissioni (sorgenti)	Modellistica dispersionale
PRIN SITECOS 2004 (2005)	X		
Comune di Trieste 2005/6	X		
Monitoraggi a Trieste 2007/08	X		
Palazzetti Lelio spa “Valutazione di emissioni di inquinanti da stufe a legna: studi analitici su idrocarburi policiclici aromatici e valutazioni tossicologiche su polveri sottili”, 2007-2008		X	
Monitoraggi a Manzano (2010/11)	X		X
MADBAG Regione FVG			X
PRIN LENS “Valutazione delle emissioni dalla combustione domestica di biomasse legnose: sviluppo di sistemi di campionamento e studi sperimentali su sistemi tradizionali e tecnologie di mitigazione delle emissioni” nell’ambito del PRIN 2008 “ <i>La combustione della legna come fonte di energia primaria: sviluppo di metodologie integrate per la valutazione di rischi e benefici. (LENS: Legna, ENergia, Salute; coordinatore Prof. Demetrio Pitea);</i> (2011/12)		X	
POR FESR FVG –Palazzetti Lelio Spa “Confronto tra apparecchi a legna o a pellet, con diversa camera di combustione, delle emissioni di inquinanti: studi analitici su particolato e idrocarburi policiclici aromatici” 2010/2011		X	
POR FESR FVG –Palazzetti Lelio Spa “Confronto delle prestazioni tra apparecchi a legna e a pellet, con diversa camera di combustione” 2011/2012		X	
Sito rurale vs Hot spot 2012-...	X		
FESR-SHARM (Supporting Human Assets in Research and Mobility) - ARCo SolutionS” –“Combustione domestica sostenibile di biomasse di provenienza regionale (Friuli Venezia Giulia)” 2013		X	



Mostra internazionale di impianti ed attrezzature
per la produzione di calore ed energia dalla combustione di legna

24-28 febbraio 2016 |



SPECIALE EMISSIONI

Evoluzione del consumo di legna e pellet e delle emissioni di PM10 dalla combustione residenziale in Italia

Proposte al Governo e alle Regioni per dimezzare il PM10

Valter Francescato, AIEL

26 AGRIFOREENERGY 1|2016

http://www.progettofuoco.com/system/media/Art.Emissioni_PF.pdf

<http://aiel.cia.it/emissioni.html>

Grafico 2 – Confronto tra le emissioni di PM10 del traffico stradale e la combustione residenziale dei biocombustibili legnosi (legna e pellet) nel periodo 1990-2013 (Elaborazione AIEL su dati Ispra, 2015)

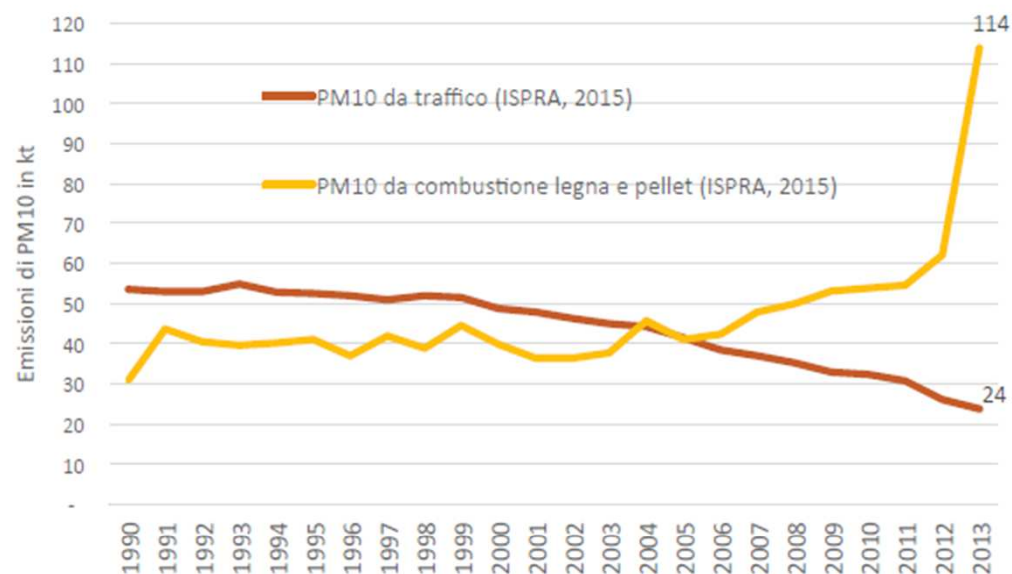


Tabella 2 – Ripartizione del consumo di energia per tipo di generatore e di biocombustibile in Veneto nel 2006 (Elaborazione AIEL su dati Apat-Arpal 2006 e Arpav 2013)

	Intervallo di potenza (kW)	Potenza media (kW)	Numero generatori (.000)	Ore esercizio Pn	Consumo medio/generatore (t)	Consumo finale energia		Numero generatori		Variazione generatori
						TJ	%	% 2006	% 2013	(% 2006-2013)
Camini aperti legna	<15	8	110,1	869	1,8	2.758	9,3%	16,5%	14,0%	-15%
Stufe tradizionale a legna (incl. cucine)	<15	8	370,8	1691	3,5	18.054	60,8%	55,5%	39,0%	-29%
Camini chiusi/inserti a legna	<15	8	125,7	1691	3,5	6.119	20,6%	18,8%	14,0%	-25%
stufa a legna moderna	<15	8	44,4	1676	3,47	2.145	7,2%	6,6%	19,0%	+6%
Stufe a pellet	<15	7,5	17,3	1344	2,1	626	2,1%	2,6%	14,0%	+445
Totale			668,3			29.701	100%	100%	100%	

Tier 1:

$$E = F \cdot A \cdot 10^{-6} \quad (11.5)$$

E= emissioni (kg a⁻¹)

F= fattore di emissione medio per la combustione residenziale della biomassa (mg GJ⁻¹)

A= biomassa consumata nel settore domestico (GJ a⁻¹)

Tabella 3 – FE utilizzati per il calcolo delle serie storiche 1999-2015 delle emissioni di PM10 dalla combustione residenziale di legna e pellet in Italia.

PM10 g/GJ	Germania	INEMAR	INEMAR	AA.VV.	PoliMi-SSC	BeReal
Anno	2000	2007-2008	7-2011	2012	2013	2014-2015
Camini aperti legna	158	500	860		504	
Stufe a legna	113	200	480	157	175	119
Camini chiusi legna	158	200	380		169	
Cucine a legna	76	200	480		175	
Stufe a pellet	71	70	76	65	107	39
Caldaie a legna	162	150	380	75	136	
Caldaie a pellet	22	29	29	14	53	

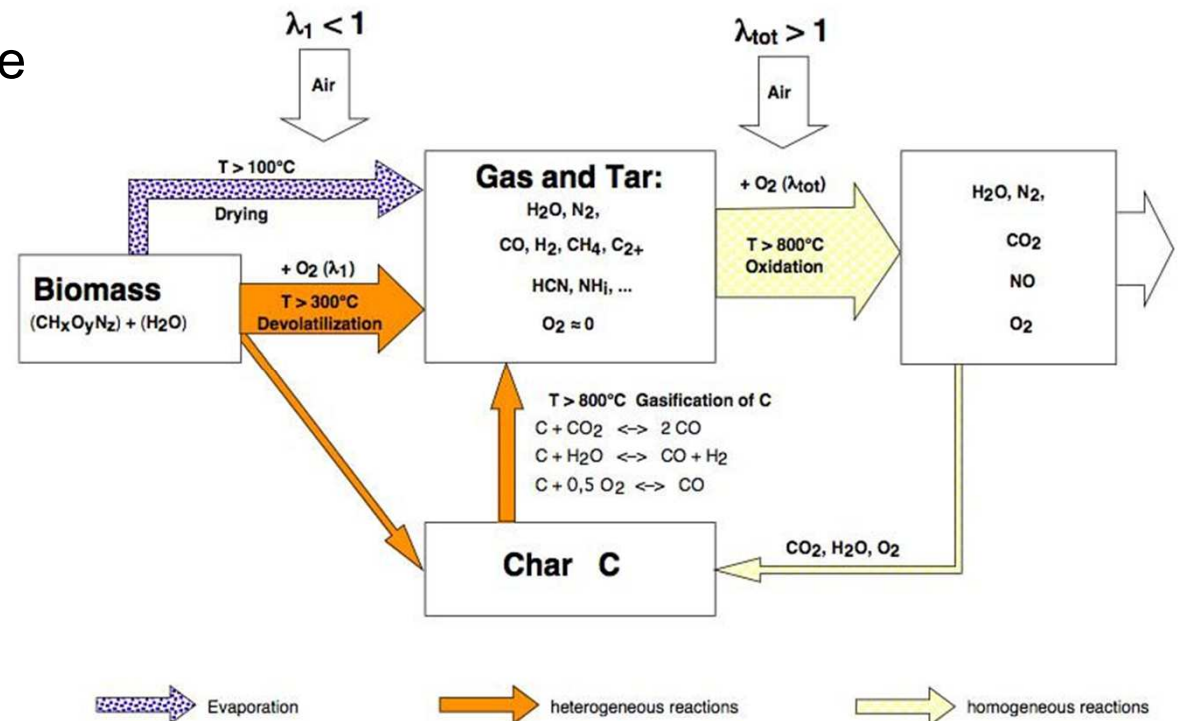
Tabella 4 – Serie storica dei FE calcolati in funzione dell'età dell'installato a partire dal 2009, sulla base di FE ottenuti da tre fonti bibliografiche. Nel periodo 1999-2009, e laddove non disponibili FE per i tipi di generatori considerati, si è fatto riferimento ai FE medi recentemente pubblicati dal Politecnico di Milano e la Stazione Sperimentale dei Combustibili (PoliMi-SSC, 2013; tabella 3)

PM10 g/GJ	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Camini aperti legna	504	504	504	504	504	504	504
Stufe a legna	165	165	164	162	161	160	159
Camini chiusi legna	159	159	158	157	156	156	155
Cucine a legna	165	165	164	162	161	160	159
Stufe a pellet	61	61	58	56	53	52	50
Caldaie a legna	157	157	156	156	155	154	153
Caldaie a pellet	26	26	24	22	20	19	18

La combustione di biomasse

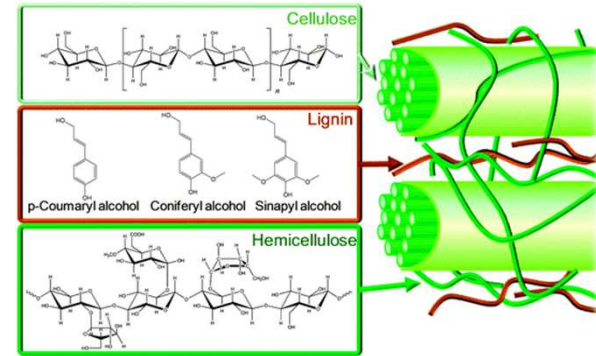
Processo complesso reazioni consecutive eterogenee ed omogenee:
Essiccazione, devolatilizzazione, gassificazione, combustione del char ed ossidazioni in fase gassosa

Tempo di ciascuna reazione dipende da dimensioni e proprietà del combustibile, temperatura e condizioni di combustione



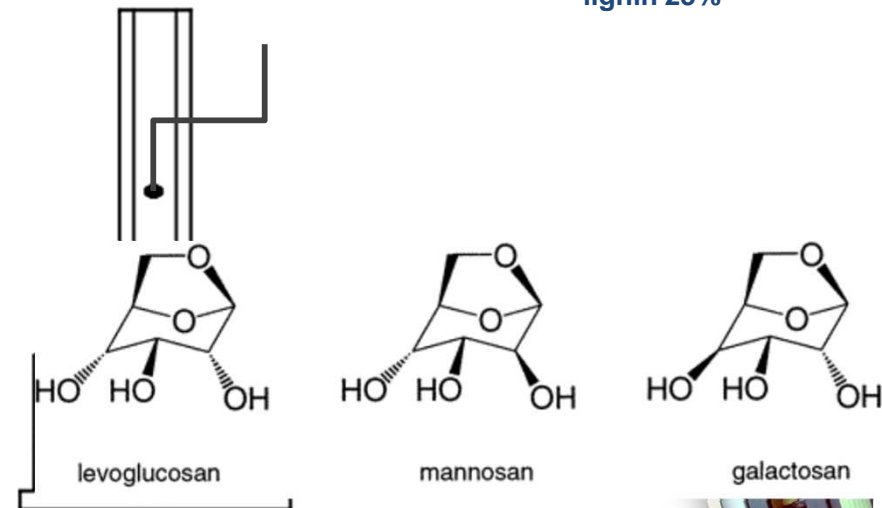
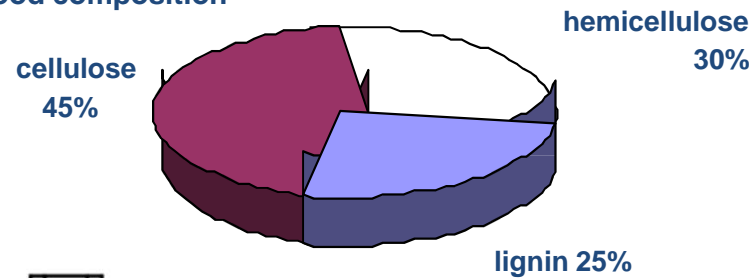
Tra gli incombusti emessi:

Candidate markers



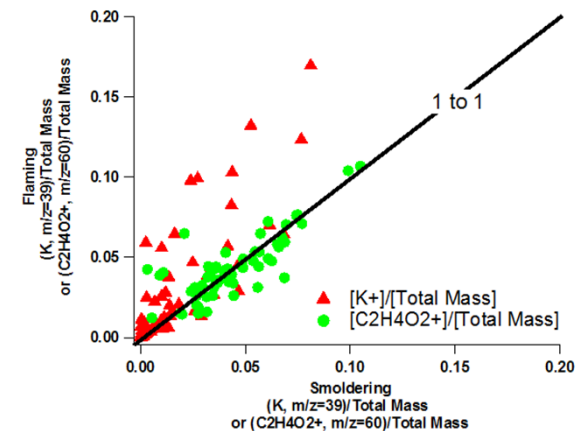
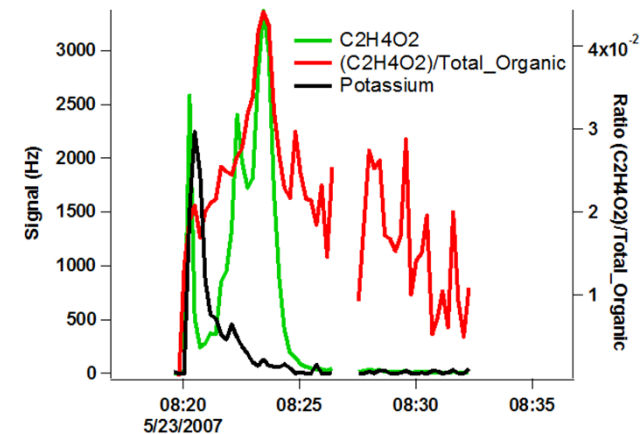
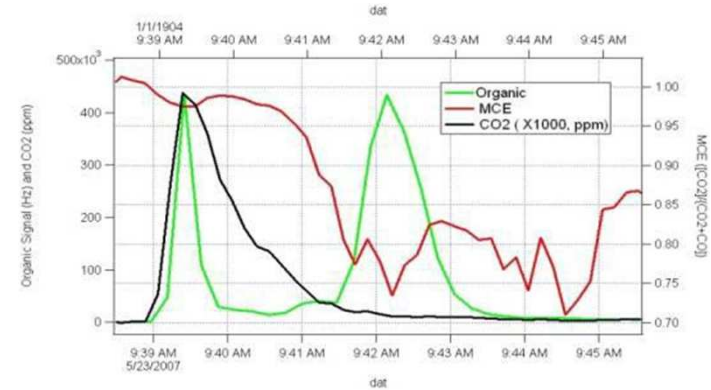
- K^+
- Common inorganic biomass burning tracer
- Levoglucosan
 - Cellulose thermal decomposition product
 - Major component of wood smoke
- Mannosan and Galactosan
 - Stereoisomers of levoglucosan
 - Formed from hemicellulose decomposition
 - Much less abundant than levoglucosan

Typical wood composition



Smoke marker evolution

- Emissions change between flaming and smoldering phases of burn
- K^+ emitted mostly in flaming phase
- Levoglucosan and related compounds emitted in both flaming and smoldering phases
- Levoglucosan should be a more universal smoke marker

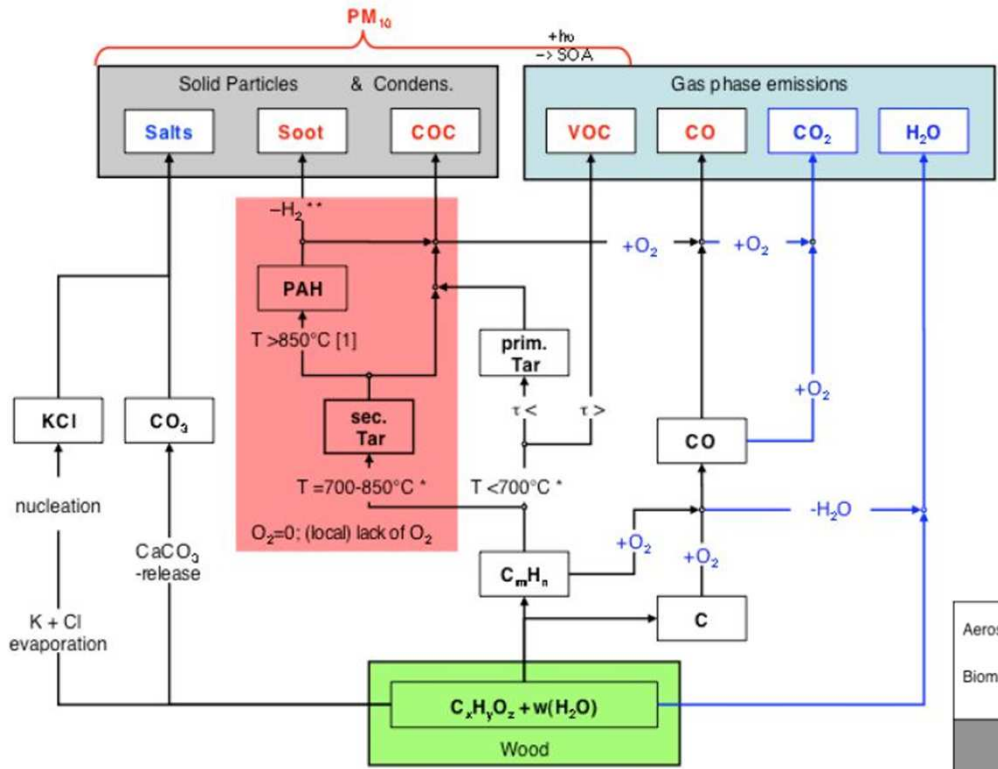






Formazione di inquinanti dalla combustione di biomasse

Formazione di inquinanti:

1. *Combustione incompleta*: -> inquinanti contenenti C (incombusti CO, fuliggine, condensabili organici (“tar”), IPA...)
2. NO_x e particolato formati come prodotto naturale di reazione dei *costituenti del combustibile* (N, K, Cl, Ca, Na, Mg, P, S)
3. I biocombustibili possono esser portatori di *altri contaminanti* come metalli pesanti, che vengono emessi e catalizzano la formazione di composti anche clorurati

Inquinanti e Formazione del PM



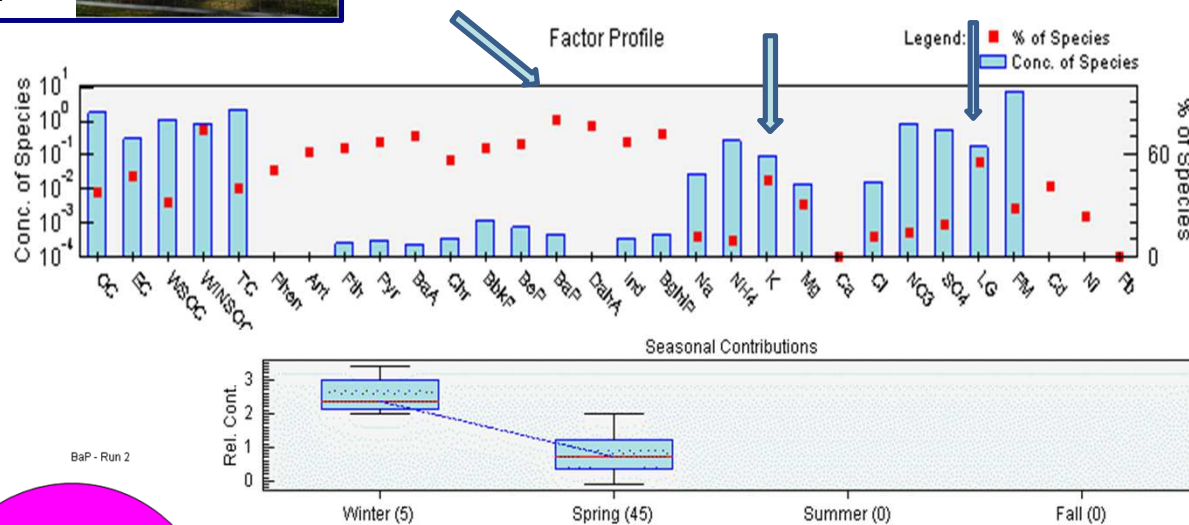
Aerosols from	Flaming Combustion			Pyrolysis
	high temperature and lack of O ₂ in the flame	- Mix -	T and O ₂ good	low temperature due to pyrolysis conditions or very high excess air
View				
PM	Soot	Salts + Soot	Salts	COC
Composition	EC / BC chemical / optical C/H > 6...8	↔	CC + Minerals carbonate C + inorg. M	OC = TC-EC-CC C/H < 2
Colour	black	grey	white	brown none
Health effect	toxicity carcinogeny inflammatory	↔	low toxicity low carcinogeny inflammatory	high toxicity high carcinogeny inflammatory
Climate: Direct	↑ absorbs light and heats atmosphere	↔	↓ scatters light and cools earth surface	↔ weakly absorbs and scatters
Climate: Indirect	↑ snow albedo ↓	↓	↓	↓
All particles act as CCN and lead to indirect cooling due to cloud albedo and cloud lifetime effect				



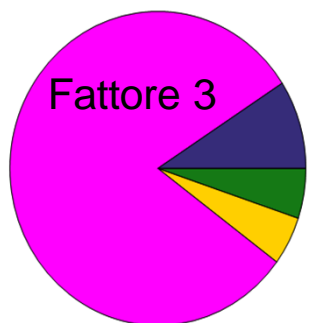
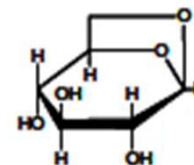
Piazza Chiodi

PMF Manzano (UD) FATTORE 3

Combustione di biomasse



Levoglucosano
derivante dalla
pirolisi della
cellulosa



Contributi dagli
altri fattori

Valori media a
confronto ($\mu\text{g}/\text{m}^3$):

LG PC	LG BG
035	025

14

M.Maneo "Studio su sorgenti di particolato atmosferico di due siti della pianura friulana: indagini chimiche e statistiche" Tesi STAN UniTS 2011-12

29

«Ancora nel novembre 2012 non esiste uno standard europeo comune per la misura delle polveri da impianti di combustione alimentati a combustibili solidi. La norma tecnica specifica europea, ratificata anche in Italia (UNI CEN/TS 15833) riporta diverse metodologie di misura desunte da norme nazionali.

In sostanza, ci sono due principali approcci al campionamento delle polveri: campionamento a caldo e campionamento a diluizione a freddo.

Il **metodo di campionamento a caldo** mediante filtri preriscaldati non misura le particelle organiche condensabili, che non hanno natura solida alla temperatura di combustione ma condensano in fase di raffreddamento dei fumi in atmosfera. Il metodo di campionamento utilizzato in alternativa è il **campionamento a freddo su filtro dal flusso diluito mediante tunnel di diluizione**, e comprende nella misura le particelle derivanti dal materiale organico condensabile. I dati sperimentali disponibili in letteratura (Nussbaumer et al., 2008) mostrano come la **differenza tra i diversi metodi risulti assai rilevante per i piccoli impianti di combustione**, che spesso funzionano in condizioni non ottimali, con elevate emissioni della frazione condensabile. **Solo in condizioni di funzionamento ottimale i valori rilevati mediante il campionamento a caldo risultano comparabili con quelli ottenuti tramite la diluizione a freddo** (inferiori a questi del 10 %), mentre nelle condizioni reali, con un'elevata quantità di prodotti semivolatili incombusti, **le emissioni misurate a freddo possono salire da 2,5 fino a quasi 10 volte**. In altre parole, i fattori di emissioni dei piccoli apparecchi a legna sono influenzati, più di altre tipologie di fonti stazionarie, dalle modalità di campionamento e misura del particolato. La frazione condensata dipende anche dal valore del rapporto di diluizione, raggiungendo un massimo intorno a 10 e poi riducendosi a causa dell'evaporazione e del deadsorbimento»

Fattori emissivi per caratterizzare sorgenti

Tier 1:

$$E = F \cdot A \cdot 10^{-6}$$

(11.5)

E= emissioni di B(a)P (kg a⁻¹)

F= fattore di emissione medio di B(a)P per la combustione residenziale della biomassa (mg GJ⁻¹)

A= biomassa consumata nel settore domestico (GJ a⁻¹)

			PM10 g GJ ⁻¹	NO _x g GJ ⁻¹	NMVOC g GJ ⁻¹	SO ₂ g GJ ⁻¹	CO g GJ ⁻¹	PAH mg GJ ⁻¹
			500	70	5,650	13	5,650	280
			250	70	1,130	13	5,650	280
Innovative and boiler					Consumo di legna (kt/anno)		F.E. PM10 (Guidebook EEA) g/GJ	F.E. PM10 (inventario 2008) g/GJ
Pellets plant burning wood								
Natural gas	Tier 1	Media			1570		695	284
Gas oil	Tier 2 – Media	Camino aperto			309		860	500
Fuel oil		Stufa tradizionale			382		810	250
		Camino chiuso			687		450	250
		Stufa innovativa			47		240	150
		Stufa a pellet			122		76	70

Caserini, 23/05/2011



POLITECNICO DI MILANO
 DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE ED AMBIENTALE
 DOTTORATO IN INGEGNERIA AMBIENTALE E DELLE
 INFRASTRUTTURE

**LA COMBUSTIONE DI BIOMASSA IN
 PICCOLI IMPIANTI RESIDENZIALI:
 EMISSIONI, INCERTEZZE, SCENARI DI
 RIDUZIONE**

Tesi di dottorato di:
Silvia Galante

Relatore:
Ing. Stefano Caserini

Tutor:
Prof. Stefano Cernuschi

	AEIG			Proposta del presente studio		
	Valore medio	Intervallo di confidenza		Valore medio	Intervallo di variazione	
		min	max		min	max
Caminetto aperto	900	540	1,256	900	540	1,256
Caminetto chiuso				400	200	700
Caminetto	900	540	1,256			
Caminetto chiuso avanzato	250	70	260			
Stufa tradizionale	848	509	1,183	500	300	900
Stufa innovativa	251	69	262	400	200	700
Stufa a pellet	80	69	251	80	70	150

		AEIG			Proposta del presente studio		
		Valore medio	Intervallo di confidenza		Valore medio	Intervallo di variazione	
			min	max		min	max
B(a)P (mg GJ ⁻¹)	Caminetto aperto	180	130	300	130	20	300
	Caminetto chiuso				100	12	150
	Caminetto	180	130	300			
	Caminetto chiuso avanzato	100	12	150			
	Stufa tradizionale	250	150	300	150	12	300
	Stufa innovativa	100	12	150	150	12	150
	Stufa a pellet	50	12	100	25	2	50

Marzo, 2013

Dall'analisi svolte nel corso della tesi è emerso come lo stato delle conoscenze sia, per alcuni aspetti del problema della combustione domestico delle biomasse, ancora incompleto. *La principale esigenza è quella di maggiori approfondimenti sulle emissioni specifiche dei diversi apparecchi, che risultano dipendenti da numerosissimi fattori* ³²

Come campionare il particolato su piccoli impianti/sorgenti per determinare gli EF

- A caldo
- A freddo (Dil. o impinger)
- A caldo + xOGC

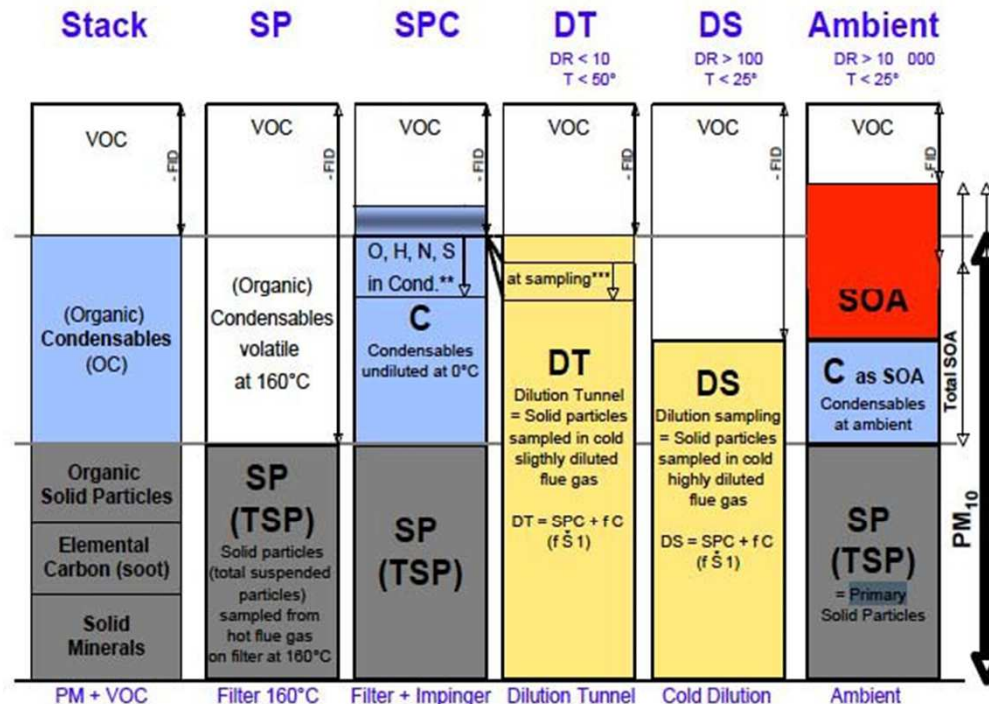


Figure 4.6 Comparison of PM sampling with PM in the ambient.
SP: Filter (Method a) resulting in solid particles SP (total suspended particles TSP).
SPC: Filter + Impinger (Method b) resulting in solid particles and condensables SPC.
DT: Dilution Tunnel (Method c) with typical dilution ratio (DR) in the order of 10 resulting in a PM measurement including SPC and most or all C. DT is identical or slightly smaller than SPC + C due to potentially incomplete condensation, depending on dilution ratio and sampling temperature (since dilution reduces not only the temperature but also the partial pressure of contaminants).
DS: Dilution Sampling with high dilution ratio (DR > 100).
PM₁₀: Total Particulate Matter < 10 microns in the ambient including SP and SOA
SOA: Secondary organic aerosols, consisting of condensables C at ambient and SOA formed by secondary reactions such as photochemical oxidation.

(Nussbaumer, 2010)

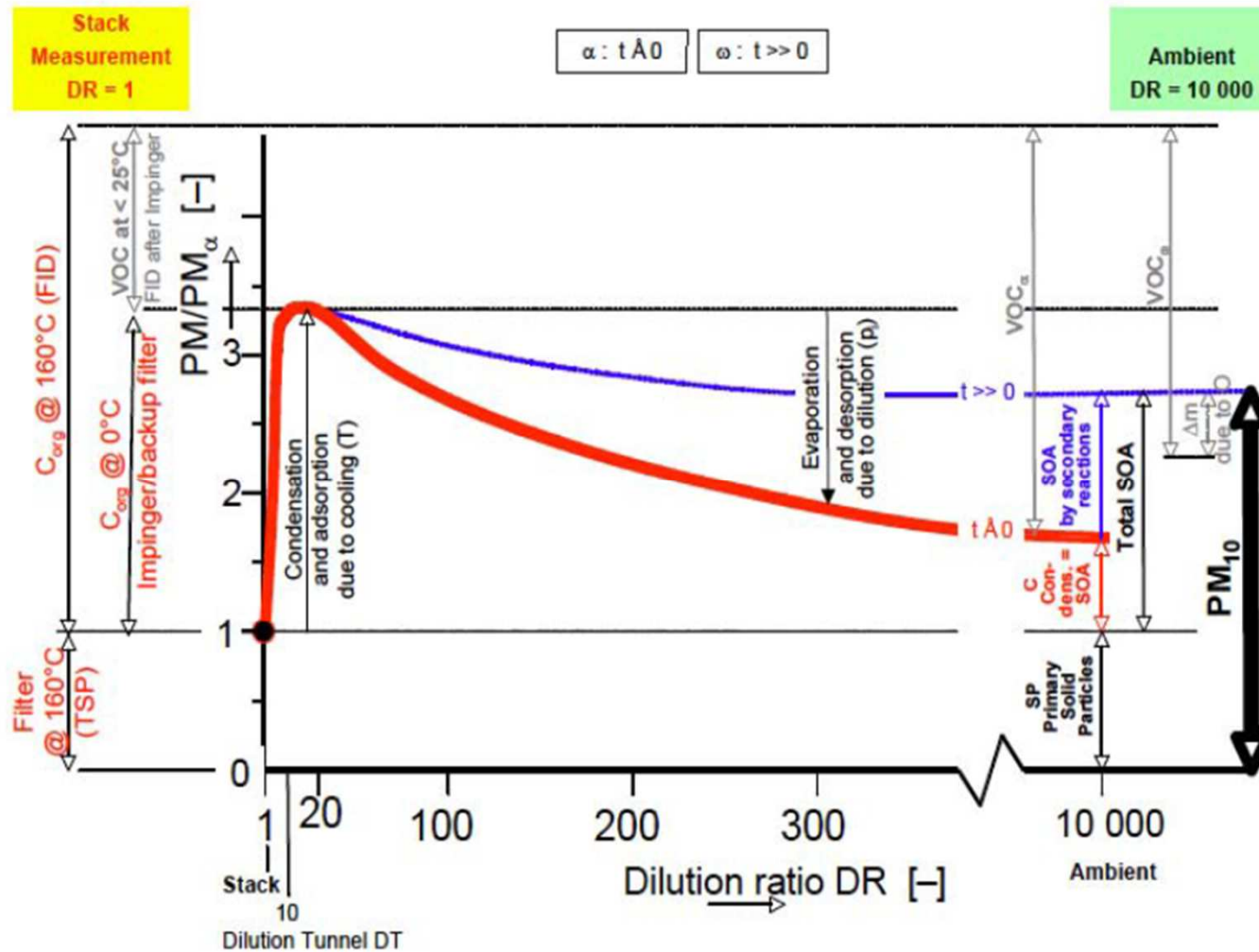


Figure 4.2 Conversion of stack emissions to PM_{10} in the ambient. The graph shows a virtual example with total SOA = 1.8 TSP as measured in the stack and consequently $PM_{10} = 2.8$ TSP.

(Nussbaumer, 2010)

Table 3. Advantages and disadvantages of certain dilution methods. (DR = Dilution Ratio)

Dilution method	Advantages	Disadvantages	Pay attention to
Ejector diluter (ED)	Stable Good mixing Can be used in the field	Losses (mainly of coarse particles) occur; they can be decreased with larger nozzle (stability decreases). DR cannot be adjusted.	Dilution ratio depends on temperature Small nozzles may clog up Losses have to be determined
Porous tube diluter (PRD)	Losses in diluter are minimized Wide range of DR can be applied Small size; can be used in the field	Sensitive to changes in sample flow	For proper mixing, after diluter there has to be some tubing before sampling equipment Losses have to be determined
PRD+ED	Stable Good mixing Losses have been minimized Wide range of DR can be applied Small size, can be used in the field	Tuning of the flows needs to be done carefully	Losses have to be determined
Dilution tunnel (whole/partial flow)	Stable	Dilution is usually high (except for whole flow tunnels) Large size; not suitable for field measurement	Losses have to be determined.
Mini-dilution tunnel	Simple and flexible	Not "standardized" Needs dedicated evaluation	Mixing has to be assured Losses have to be determined
Hood (total flow dilution tunnel)	Low DR can be achieved. "Natural draught" can be simulated	For number measurements, secondary dilution may be needed Large size	Mixing has to be assured The effect of background air on results has to be considered Losses have to be determined
CEN/TS 295 WG 5 "improved hood"	Suitable DR (10-20) for mass measurement. "Natural draught" can be simulated	Designed for TSP measurement, but losses are not defined For number measurements, secondary dilution may be needed Large size	Little experience of the method

Jokiniemi J., Hytönen K., Tissari J., Salonen R. O., Hirvonen M.-R., Jalava P., Pennanen A., Happonen M., Vallius M., Markkanen P., Hillamo R., Saarnio K., Frey A., Saarikoski S., Timonen H., Teinilä K., Aurela M., Sillanpää M., Obernberger I., Brunner Th., Bärnthaler G., Friesenbichler J., Hartmann H., Turowski P., Roßmann P., Ellner-Schubert F., Bellmann B., Boman Ch., Pettersson E., Wiinikka H., Sandström Th., Sehlstedt M., Forsberg B. **"Clean biomass combustion in residential heating: particulate measurements, sampling, and physicochemical and toxicological characterisation"** Biomass-PM Project, 2008 ISSN 0786- 4728

ERA-NET “BIOMASS-PM” Best practice recommendations

- A **dilution** of flue gas with clean air is recommended (condensables)
- Filtered air** should be used
- Dilution ratio should be monitored by continuous parallel CO₂ or NO_x in the diluted and undiluted gases. **Dilution ratio** should be high enough to ensure TD < 52°C, in the range **around 20** for the full potential of particle formation by condensation of organic vapours
- TSP** should be monitored also **in undiluted gas** (a) for comparison with sources where measurements are performed without dilution, (b) to estimate eventual losses of coarse particles
- A **stepwise chemical analysis** is recommended i) soot, organic and inorganic; ii) EC/OC; iii) fractionation and speciation of inorganic and organic matter for scientific studies, exp. genotoxic PAHs. Dilution ratio should be reported together with results of analyses
- Concerning batch combustion systems, also the **wood ignition** should be included in the test (sampling should start as soon as CO₂ exceeds 1% in volume, should end when CO₂ decrease below 4%)
- The most important size fraction to be investigated for toxicological studies is PM₁

Jokiniemi J., Hytönen K., Tissari J., Salonen R. O., Hirvonen M.-R., Jalava P., Pennanen A., Happonen M., Vallius M., Markkanen P., Hillamo R., Saarnio K., Frey A., Saarikoski S., Timonen H., Teinilä K., Aurela M., Sillanpää M., Obernberger I., Brunner Th., Bärnthaler G., Friesenbichler J., Hartmann H., Turowski P., Roßmann P., Ellner-Schubert F., Bellmann B., Boman Ch., Pettersson E., Wiinikka H., Sandström Th., Sehlstedt M., Forsberg B. “**Clean biomass combustion in residential heating: particulate measurements, sampling, and physicochemical and toxicological characterisation**” Biomass-PM Project, August 2008 ISSN 0786-4728



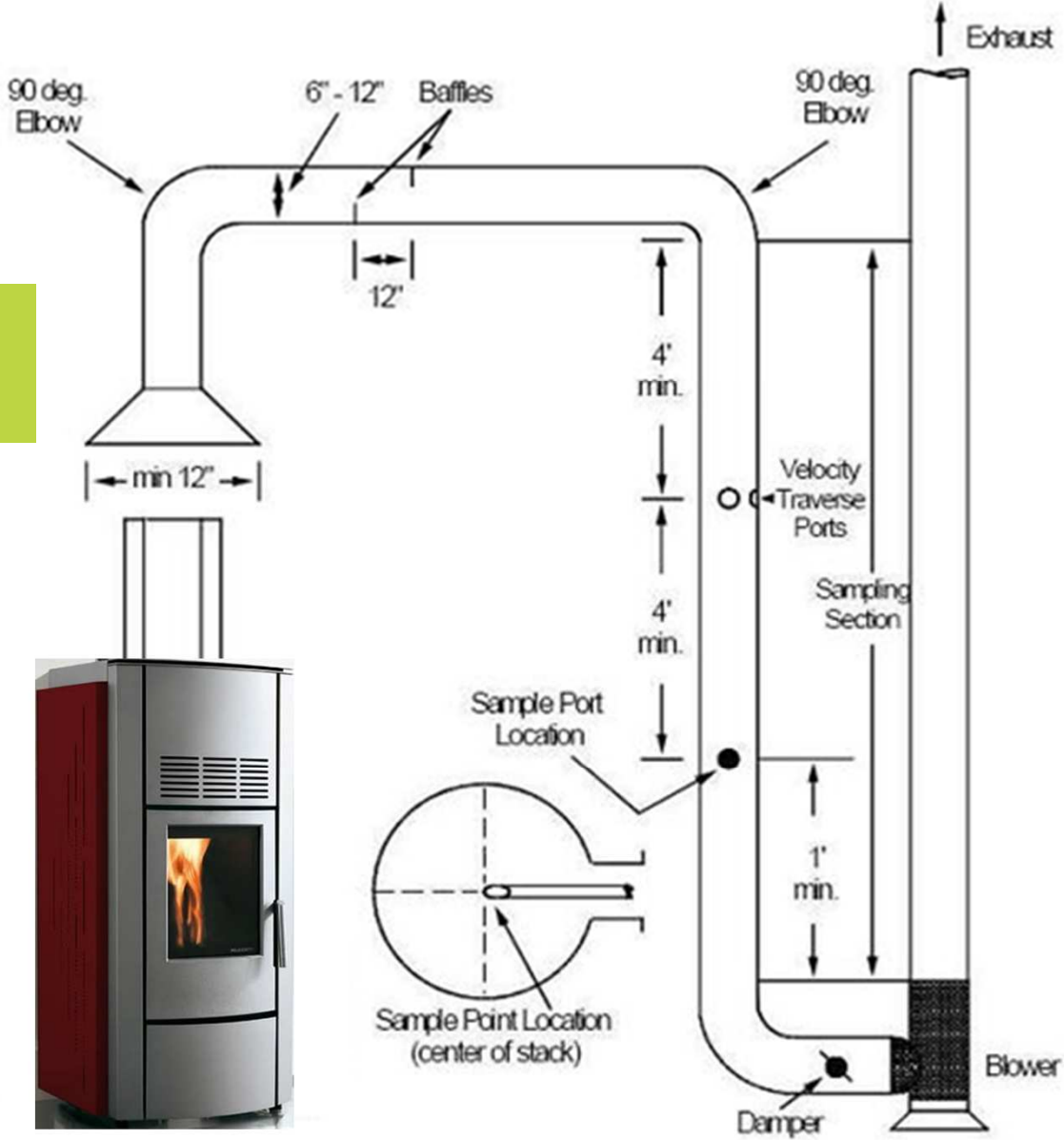
2007



2011

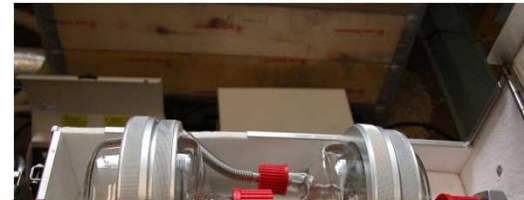
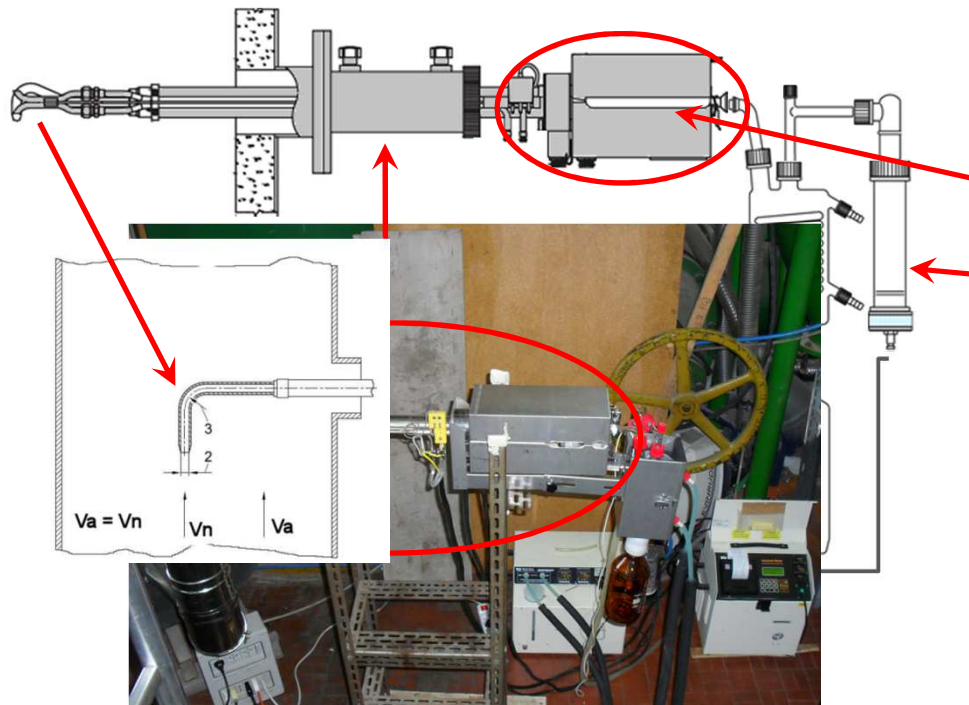
**DT secondo US-EPA
Method 5G
(UNITS – Arco Sol.)**

barbierp@units.it

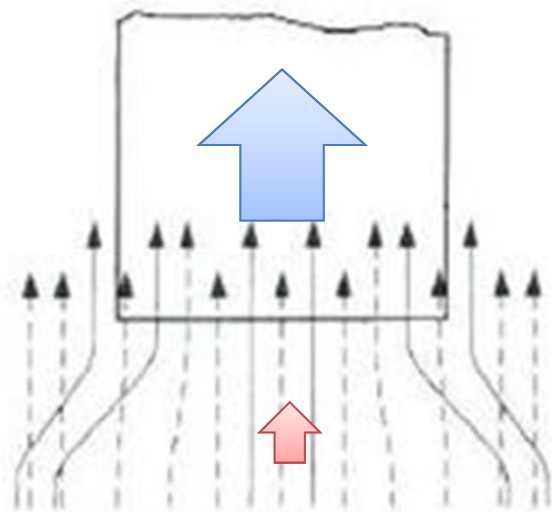


Strumenti per il campionamento delle polveri

- Sonda di prelievo
- Sistema filtrante per la raccolta polveri
- Condensatore e refrigeratore
- Filtro PUF per microinquinanti
- Pompa isocinetica

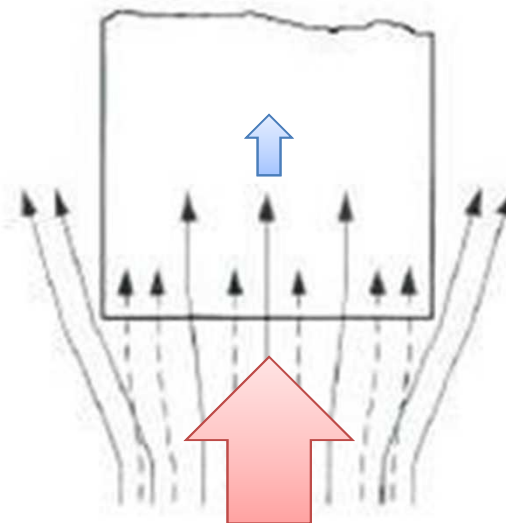


IPERCINETISMO



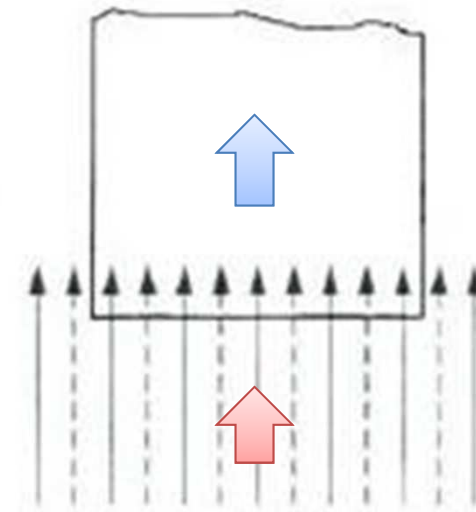
V aspirazione
> V fumi
SOVRASTIMA!

IPOCINETISMO



V aspirazione
< V fumi
SOTTOSTIMA!

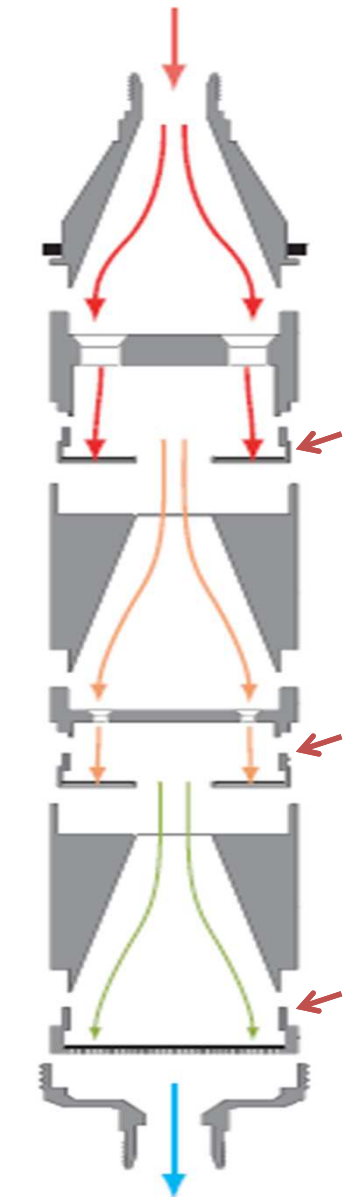
ISOCINETISMO



V aspirazione
= V fumi
CAMPIONE
RAPPRESENTATIVO!

L'impattore multistadio

- Il sistema TCR TECORA impattore a multistadio (MSSI) costituisce il cuore della linea di campionamento e l'elemento innovativo alla sperimentazione.



Primo stadio
PM>10

Secondo stadio
10>PM>2,5

Terzo stadio
PM2,5

Strumenti per la caratterizzazione di Composti Organici Volatili

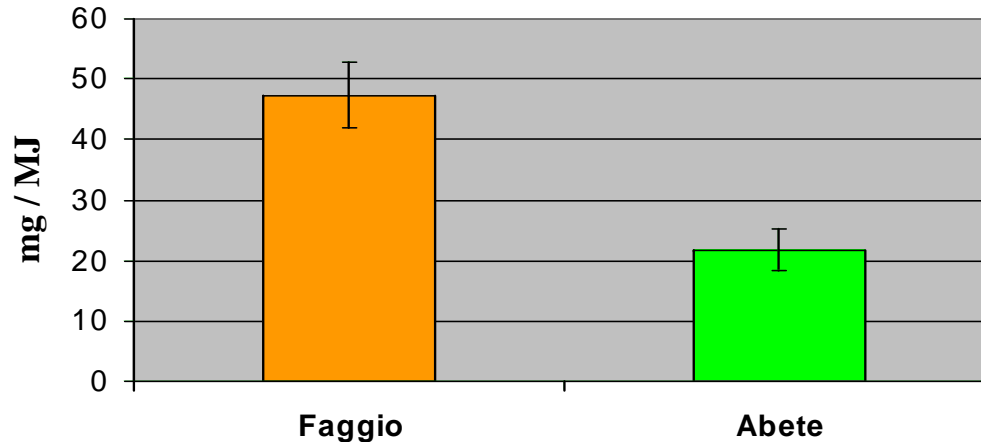
Rilevante per la speciazione dei COV
Solo alcuni (pochi) hanno significato
tossicologico, altri sono precursori di SOA, altri
né l'uno né l'altro. Quanto dell'uno e degli altri?

- FID ECO-CONTROL ER600
- Campionatore GasCheck/Analitica Strumenti
cartucce TENAX - TD Markes Unity/GC-MS Agilent
6890/5973
- Rilevatore a fotoionizzazione -
PhoCheck Tiger Portable PID VOC Detector



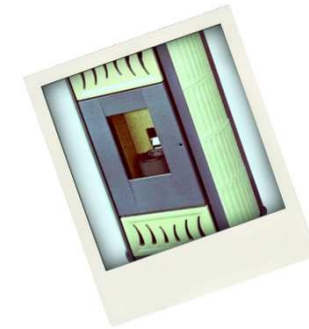
16 test di combustione con **stufa commerciale a pellet** (9kW)

Fattori emissivi medi con intervallo di confidenza per pellet di faggio ed abete



PM>10 [%]	2.5<PM<10 [%]	PM<2.5 [%]
6,59	3,78	89,63
3,75	6,17	90,08
2,69	3,26	94,06
2,47	4,56	92,97
8,28	9,87	81,86
4,59	4,27	91,14
2,77	3,72	93,52
2,98	3,25	93,77
2,53	3,14	94,33
1,43	3,27	95,30
3,81	4,53	91,67

PM>10 [%]	2.5<PM<10 [%]	PM<2.5 [%]
9,59	12,63	77,79
12,57	12,76	74,67
12,77	14,40	72,84
13,24	13,64	73,12
11,87	16,45	71,68
9,68	13,31	77,01
8,56	8,59	82,85
11,18	13,11	75,71



Ben comparabile con
S. Caserini, S. Livio,

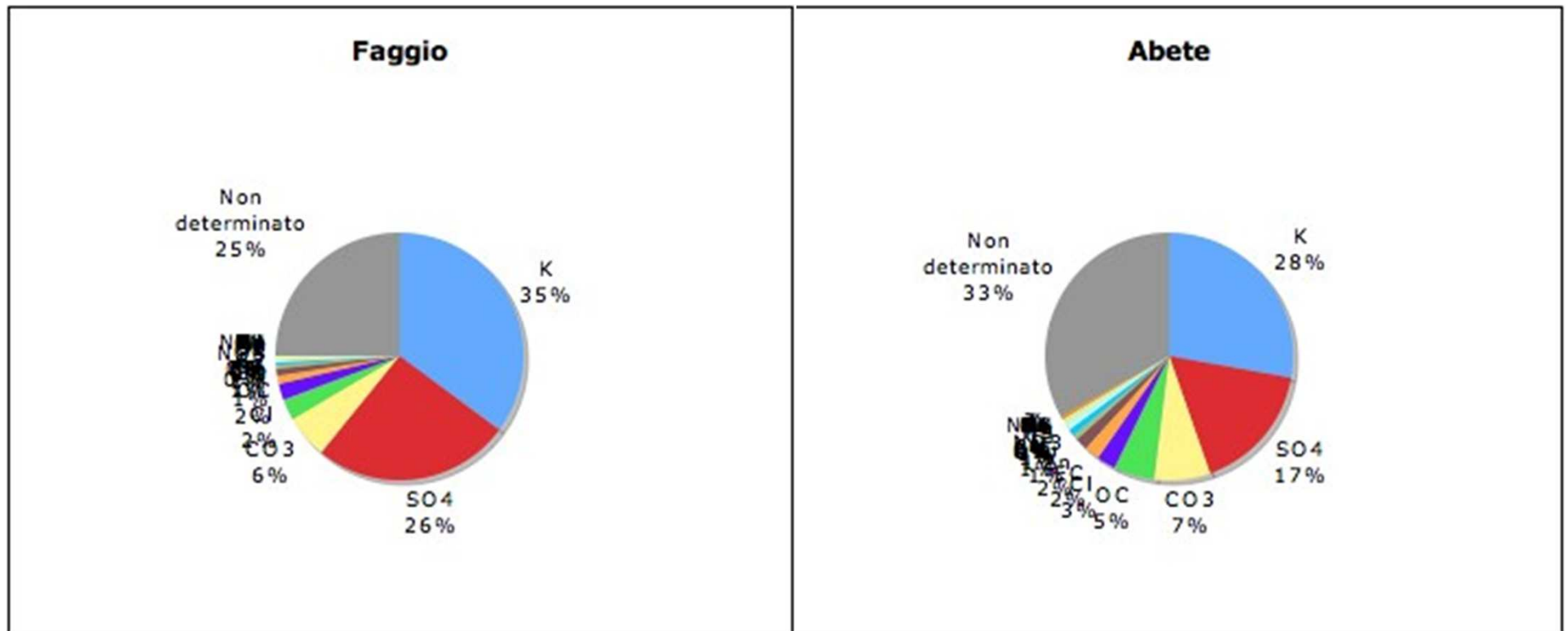
M. Giugliano, M. Grosso, L. Rigamonti

“LCA of domestic and centralized biomass combustion:
The case of Lombardy (Italy)”

Biomass and bioenergy 34 (2010) 474–482

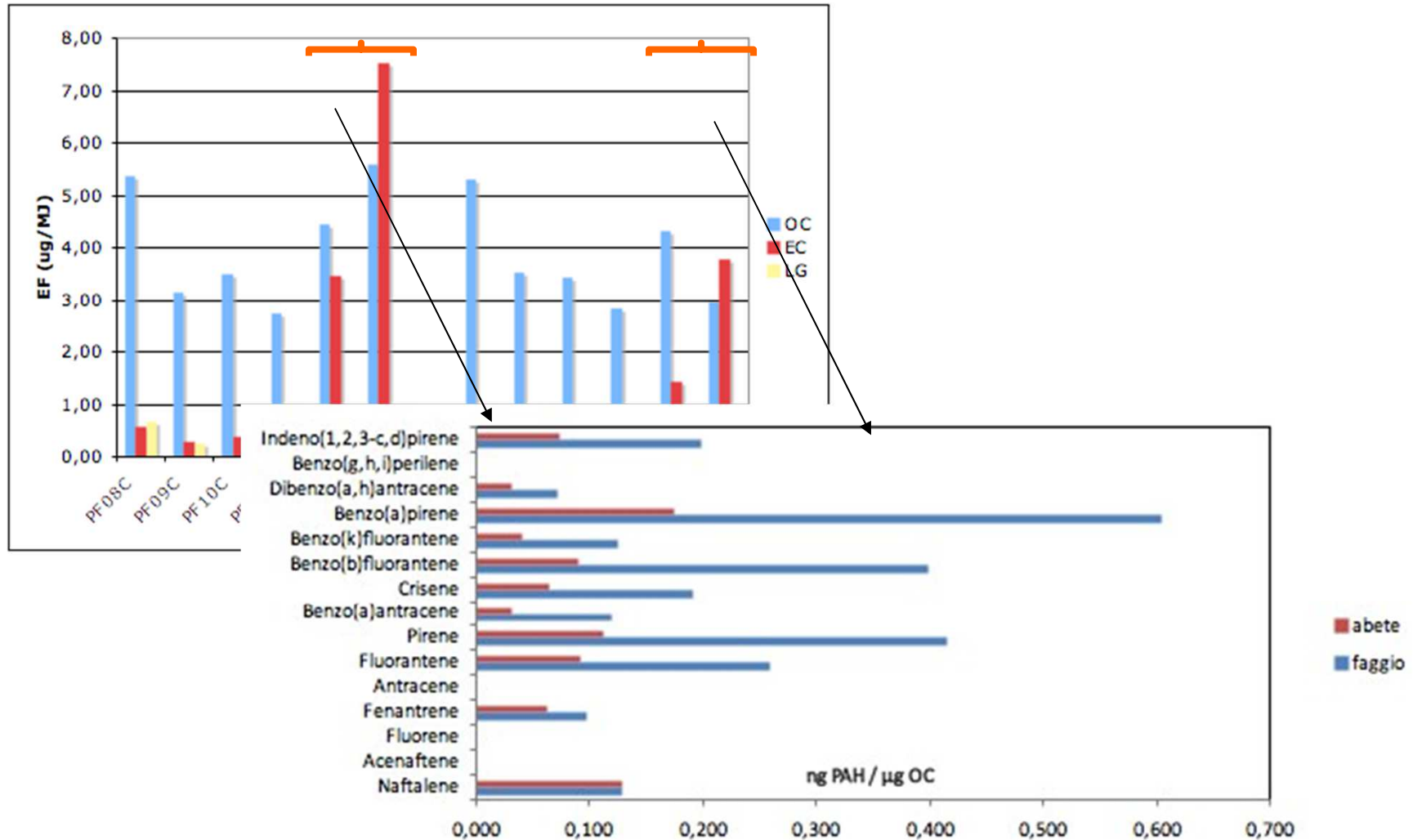
Condizionamento filtri 48h camera T=25° C, umidità 50%;
pesata con bilancia 10⁻⁶ g

Composizione filtri test emissioni post tunnel di diluizione



Andrea Piazzalunga

Fattori emissivi



Risultati speciazione Composti Organici Volatili

Aspirazione e adsorbimento di COV non diluiti su cartuccia TENAX
 Analisi per desorbimento termico (Markes Unity) e GC/MS (Agilent 6890/5973)

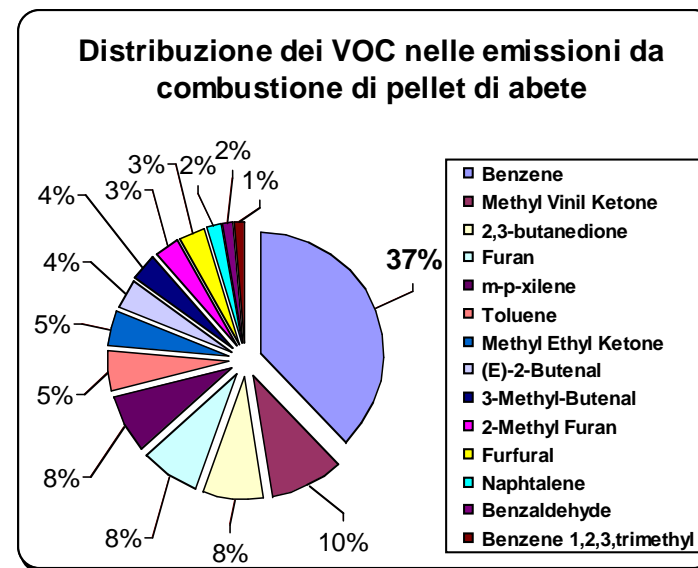


Dati di letteratura riportano **emissioni basse** di COV con relativa abbondanza di benzene

US EPA Emission Factors
 AP-42, Vol. I, CH1.10: Residential Wood Stoves

Compounds	Wood Stove Type Emission Factor (lb/ton)	
	Conventional (SCC 21-04-008-051)	Catalytic (SCC 21-04-008-030)
Ethane	1.470	1.376
Ethylene	4.490	3.482
Acetylene	1.124	0.564
Propane	0.358	0.158
Propene	1.244	0.734
i-Butane	0.028	0.010
n-Butane	0.056	0.014
Butenes ^c	1.192	0.714
Pentenes ^d	0.616	0.150
Benzene	1.938	1.464
Toluene	0.730	0.520
Furan	0.342	0.124
Methyl Ethyl Ketone	0.290	0.062
2-Methyl Furan	0.656	0.084
2,5-Dimethyl Furan	0.162	0.002
Furfural	0.486	0.146
o-Xylene	0.202	0.186

Dati LENS su pellet



Stufe con catalizzatori specifici possono abbattere benzene e COV



FSE (Fondo Sociale Europeo)

PROGETTO S.H.A.R.M. (Supporting Human Assets in Research and Mobility)

– “ASSEGNI DI RICERCA IN COLLABORAZIONE CON IMPRESE” –

“Combustione domestica sostenibile di biomasse di provenienza regionale (Friuli Venezia Giulia)”

Dr. Sabina Licen

1 marzo 2013 – 28 febbraio 2014



Test su tre tipi biomassa ritraibile rappresentativi per la regione FVG



latifoglie
(prevalentemente
Robinia pseudoacacia - acacia)



Q = 17.7 MJ/kg
Ceneri = 2.4 %



sarmenti di vite



Q = 17.6 MJ/kg
Ceneri = 3.4 %



conifere
(prevalentemente
Picea abies - abete rosso)



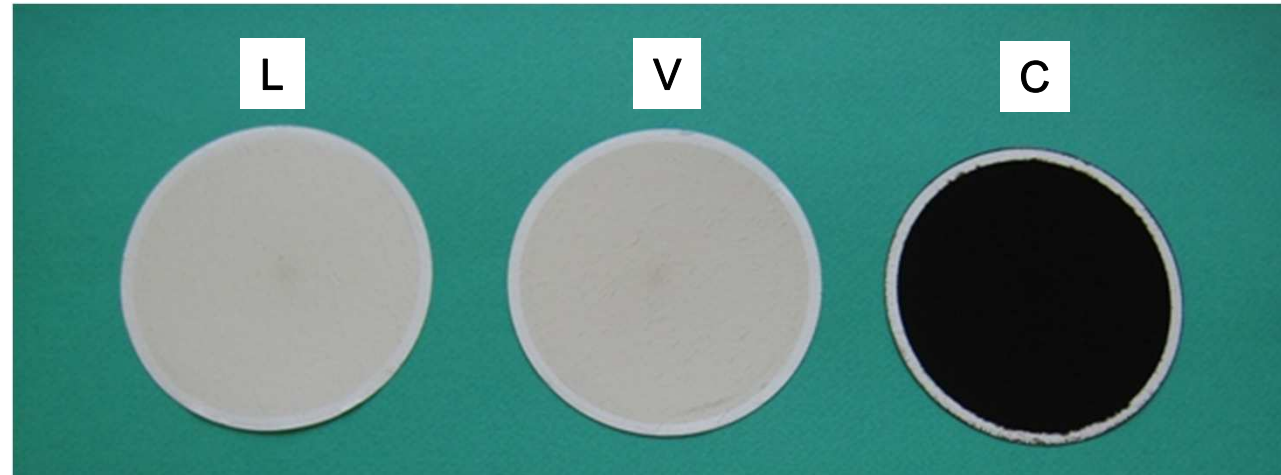
Q = 18.3 MJ/kg
Ceneri = 1.3 %

MISURE a CAMINO

Risultati di 4 test di combustione da 1h in stufa domestica da 9 kW, con un consumo medio di pellet di 2.2 kg/h.

Specie legnosa		Tfumi (°C)	O₂ (%)	CO₂ (%)	CO (mg/Nm³)	NOx (mg/Nm³)	OGC (mg/Nm³)	Benzene (ug/Nm³)
Latifoglie	Media (Dev.st.)	171.3 (3.4)	12.2 (0.2)	8.3 (0.2)	270.1 (73.5)	315.0 (19.2)	4.45 (0.5)	2.1 (0.03)
Vite	Media (Dev.st.)	157.2 (4.8)	10.4 (0.2)	10.0 (0.2)	2764.9 (683.6)	290.3 (14.6)	59.4 (10.2)	58.1 (35.4)
Conifere	Media (Dev.st.)	181.4 (1.7)	11.1 (0.1)	9.3 (0.1)	1919.0 (106.7)	115.8 (4.9)	470.3 (111.6)	626.1 (60.8)

PARTICOLATO



		L	V	C
Particolato totale (mg/Nm ³)	Media (Dev.st.)	8.7 (1.0)	32.8 (2.1)	9.6 (0.4)
IPA totali (ng/Nm ³)	Media (Dev.st.)	88.4 (26.4)	639.9 (236.4)	16451.8 (1223.5)
Benzo[a]pirene (ng/Nm ³)	Media (Dev.st.)	2.3 (1.8)	41.3 (16.6)	820.8 (62.9)
Levogluosano (ug/Nm ³)	Media (Dev.st.)	41.6 (15.4)	26.6 (8.6)	22.7 (7.9)

Evoluzione tecnologica

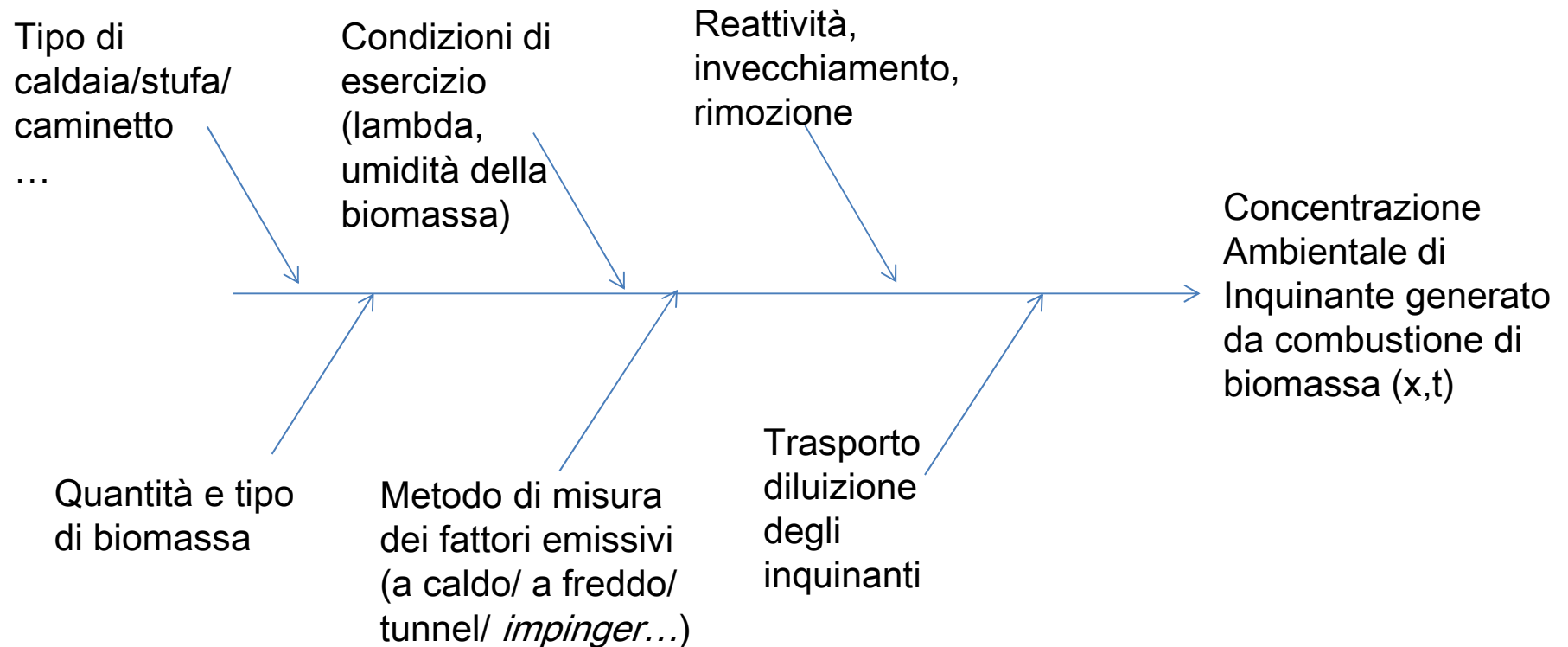
Table 1 Typical PM emission factors for various appliance types for wood combustion indicated as solid particles sampled on hot filters (not including condensable organic compounds) in real-life operation today (left), and achievable best-practice PM emission levels under ideal conditions (right).

*only if operated at full load, which cannot be guaranteed for space heating.

Appliance type	Typical PM emission factors today [mg/MJ]	Achievable PM emission levels [mg/MJ]
Open fireplaces	50 to > 1 000	50 – 100
Wood stoves & closed inset appliances	20 to > 1 000	15 – 25
Log wood boilers without heat storage tank	20* to > 1 000	not recommended
Log wood boilers (with heat storage tank)	20 to > 100	10 – 20
Pellet stoves & boilers	10 – 50	10 – 20
Automatic wood combustion plants ... with cyclone	50 – 300	50 – 100
... with simple ESP	25 – 50	15 – 35
... with advanced ESP	5 – 15	5 – 15
... with fabric filter	< 5	< 5

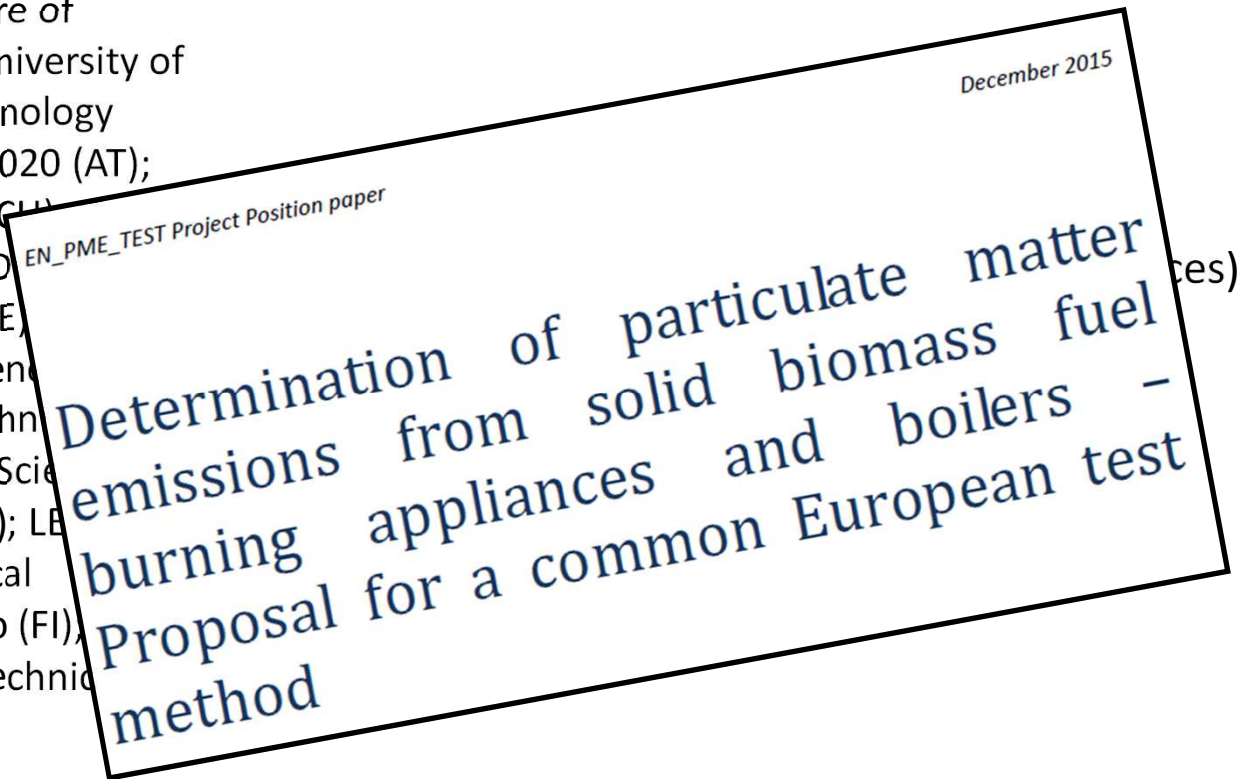
Ns dati (DT) stufe a legna 40-120 mg/MJ; a pellet 15-45 f(pellet); In miglioramento...

Ricordiamo che le concentrazioni ambientali di inquinanti prodotti dalla combustione di biomasse sono determinate da **molti fattori con variabilità molto ampie**, per cui è rilevante una **valutazione delle evidenze** di presenza di marker di combustione anche nelle immissioni (nell'aerosol a cui è esposta la popolazione che la norma vuole tutelare)



Common European method for the determination of particulate matter emissions of solid fuel burning appliances and boilers (EN-PME-TEST 2012-2015)

Partners: INERIS (FR); Technical Research Institute of Sweden (SE); CATSE, Centre of Appropriate Technology (CH); UEF, University of Eastern Finland (FI); DTI, Danish Technology Institute (DK); BE2020, BIOENERGY 2020 (AT); IAST, University of Applied Sciences (CH); University of Applied Sciences (CH); DLR, German Biomass Research Centre (DE); Fraunhofer IPT, Technology and Support Centre of Renewable Raw Materials, (DE); CTIF, Centre Technologique des Industries de la Fonderie (FR); CSTB, Scientific and Technical Centre for Building (FR); LEI, University of Nancy (FR); VTT Technical Research Centre of Finland (FI); Symo (FI); SINTEF Energy Research (NO); VSB-Technická univerzita Ostrava (CZ); SSI-SSC (I)



Ciclo di funzionamento degli apparecchi



BEREAL - ADVANCED TESTING METHODS FOR BETTER REAL LIFE PERFORMANCE OF BIOMASS HEATING APPLIANCES

Draft of Report on experimental validation of advanced type testing procedure and viability analysis for other technologies

Project duration

1 October 2013 - 31 October 2016

Funded by

FP7-SME-2013-2, Research for SME associations

Le attività sono possibili grazie ad

ARCo SolutionS Srl

Dr.Chim. Sergio Cozzutto

Dott. Pol. Terr. Gianpiero Barbieri

Dr. Chim. Andrea Piazzalunga (*ARCo, UniMi, UniMiB*)

Gruppo di ricerca in Chimica Ambientale

DSCF-Università di Trieste

Dr.Chim. Sabina Licen

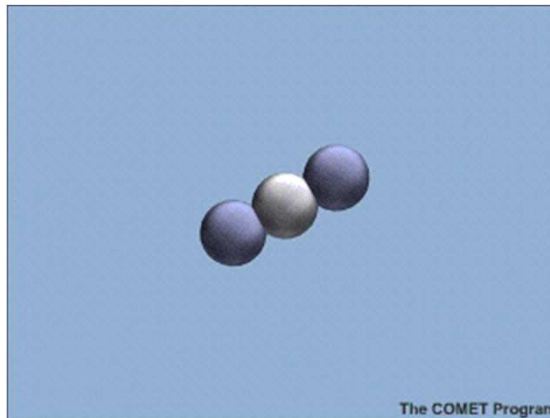
Dott. Arianna Tolloi

...e molti tesisti

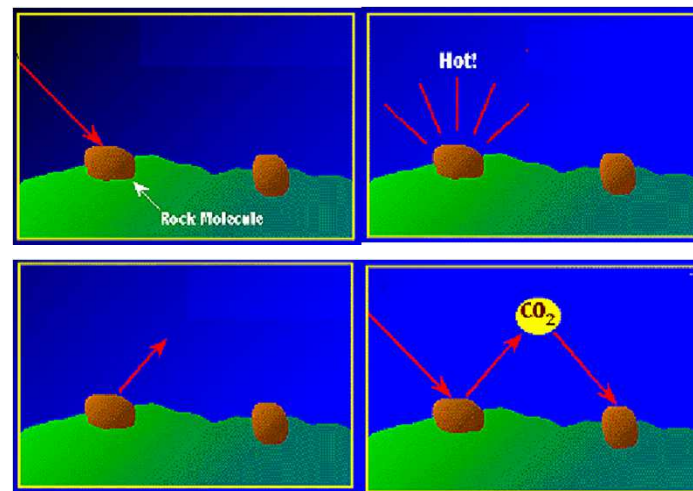
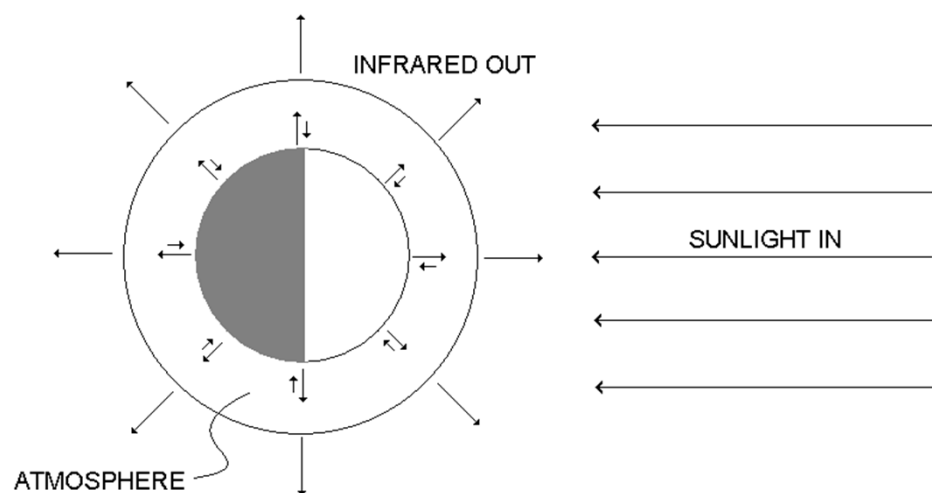
Effetto Serra

Il meccanismo di base

- Consideriamo un semplice modello radiativo, senza convezione, evaporazione e condensazione
- La radiazione solare scalda la superficie, che a sua volta scalda l'atmosfera
- L'atmosfera emette verso l'alto e verso il basso
- Il flusso infrarosso verso l'alto deve essere bilanciato non soltanto dal flusso in entrata dal sole ma anche quello infrarosso verso la terra
- La temperatura superficiale deve salire fin quando riesce a produrre una radiazione termica che bilancia il flusso termico solare



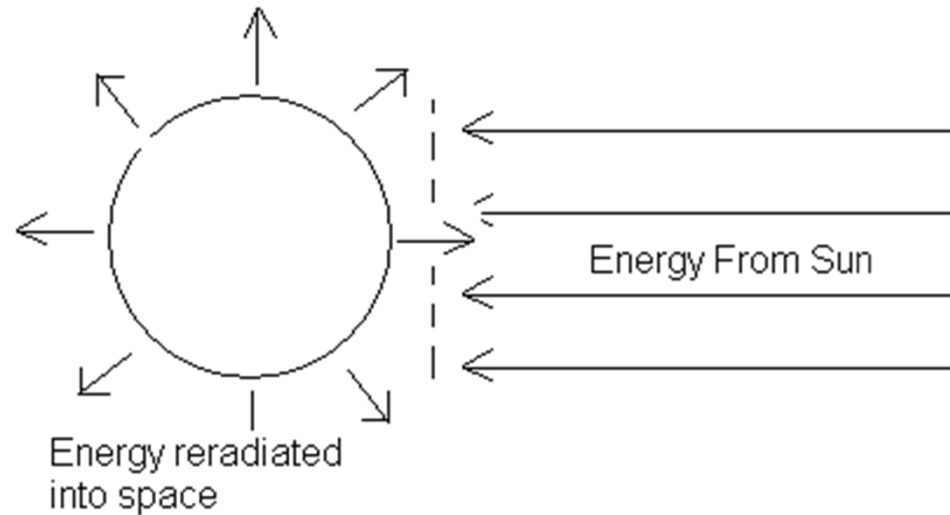
Effetto Serra



L'atmosfera terrestre produce un **effetto serra naturale** di circa 34°C (se non ci fosse l'atmosfera la T media del pianeta sarebbe pari a -19°C).

Principale gas serra: **vapore d'acqua**, i cui livelli in atmosfera sono determinati dall'equilibrio naturale tra evaporazione e precipitazioni e non sono direttamente influenzati dalle attività umane.

Bilanci di energia nell'atmosfera



La legge di Stefan-Boltzmann, che l'energia (per secondo) irradiata da un corpo nero è proporzionale alla quarta potenza della sua temperatura

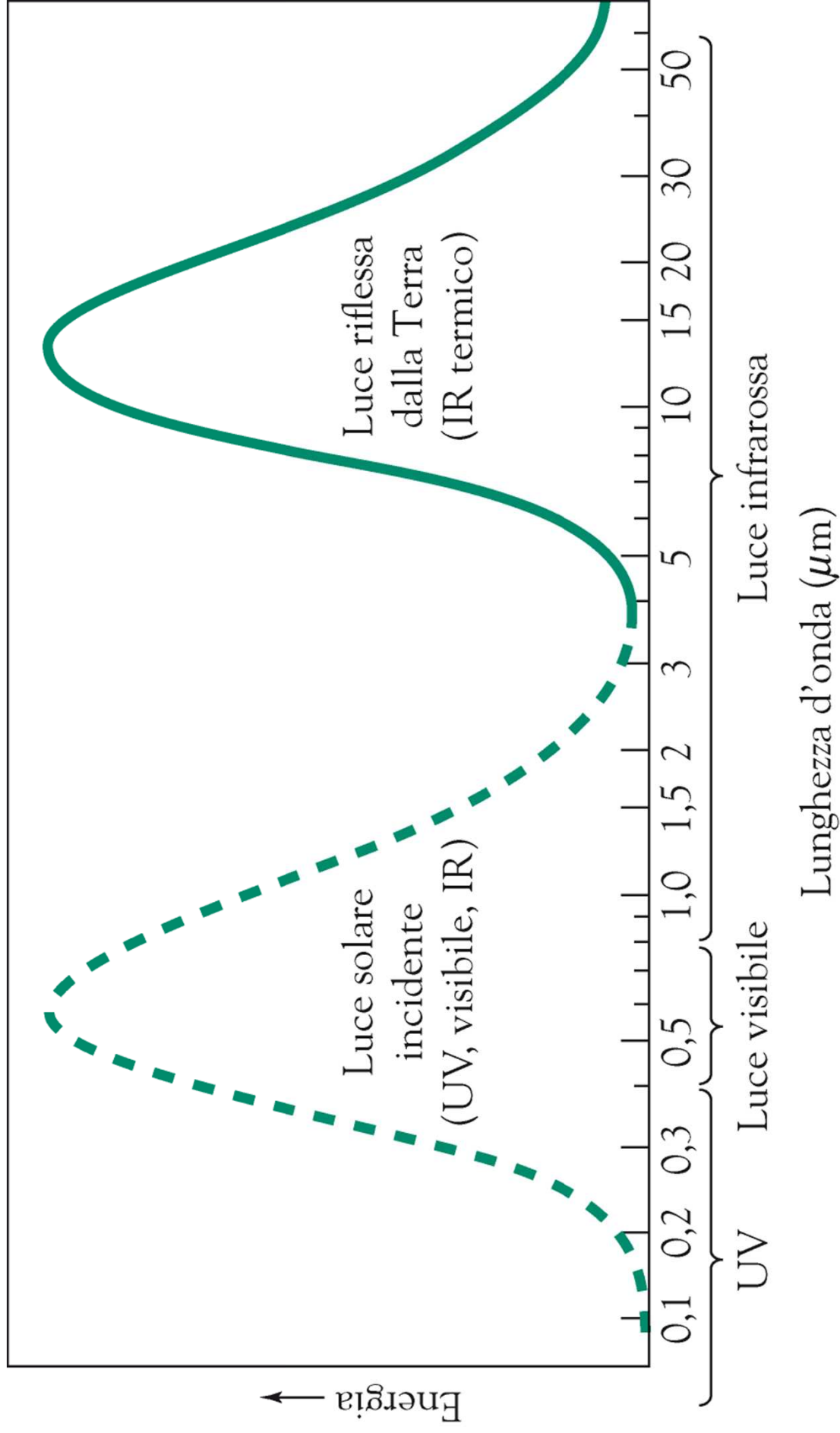
$$U = \sigma T^4$$

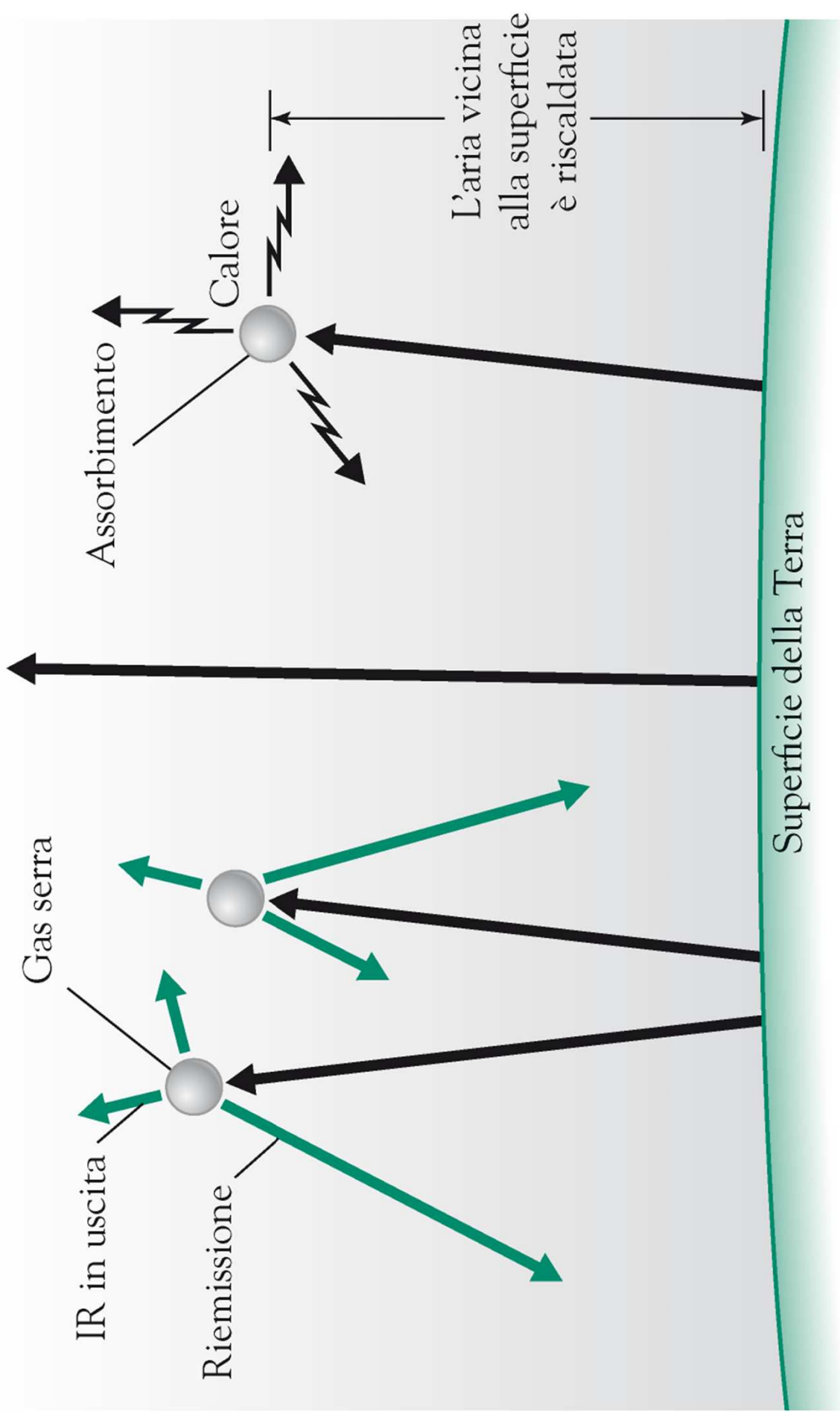
dove U è l'energia irradiata dall'unità di superficie nell'unità di tempo, T la temperatura assoluta espressa in Kelvin e σ è la costante di Stefan-Boltzmann che vale: $5.66 \cdot 10^{-8} \text{ att m}^{-2}\text{K}^{-4}$

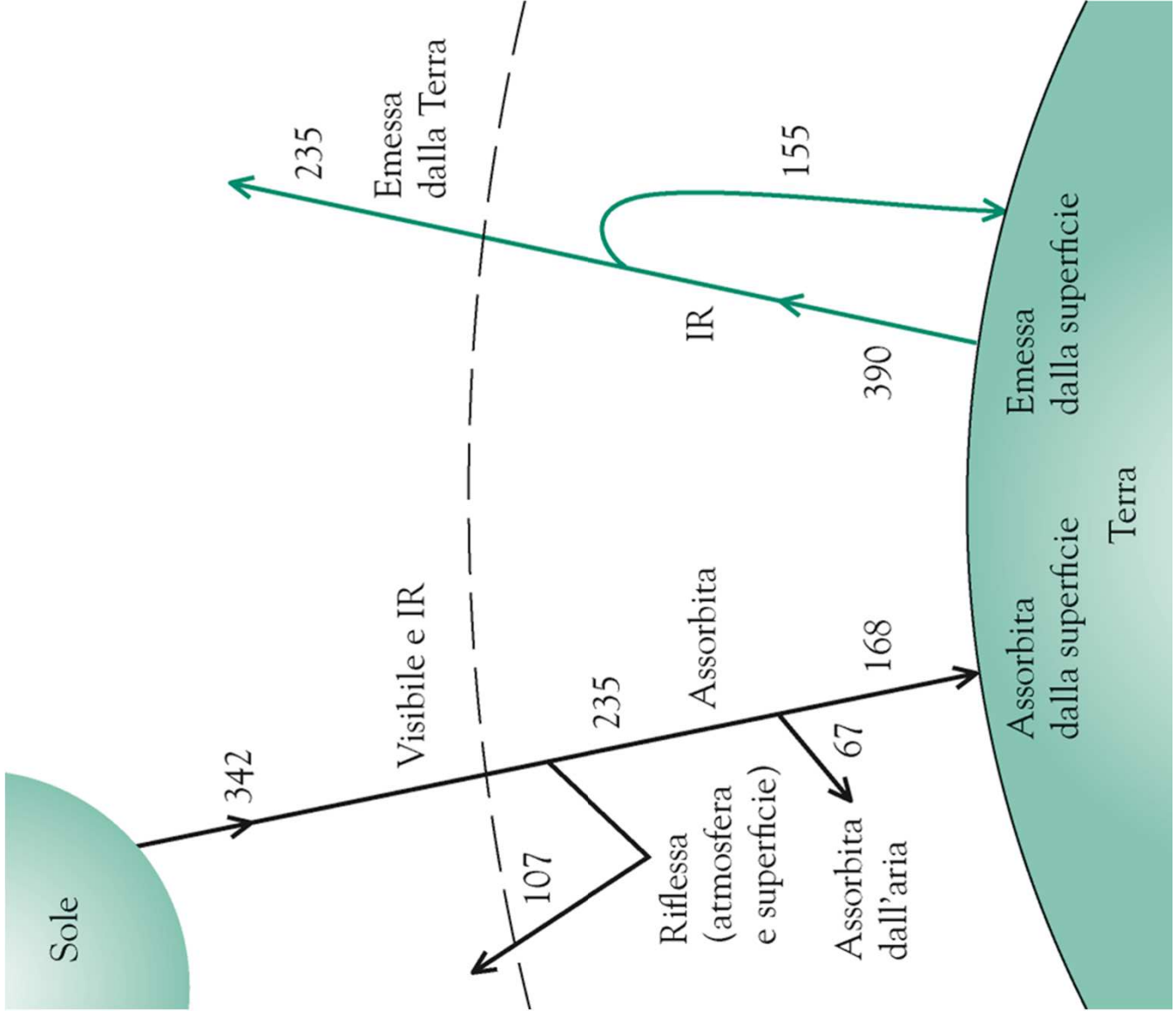
La legge, in questo enunciato, è valida solo per corpi neri ideali.

$$\frac{S}{4} = \sigma T^4 \quad 342 \text{ watts/m}^2 \text{ (in arrivo)}$$

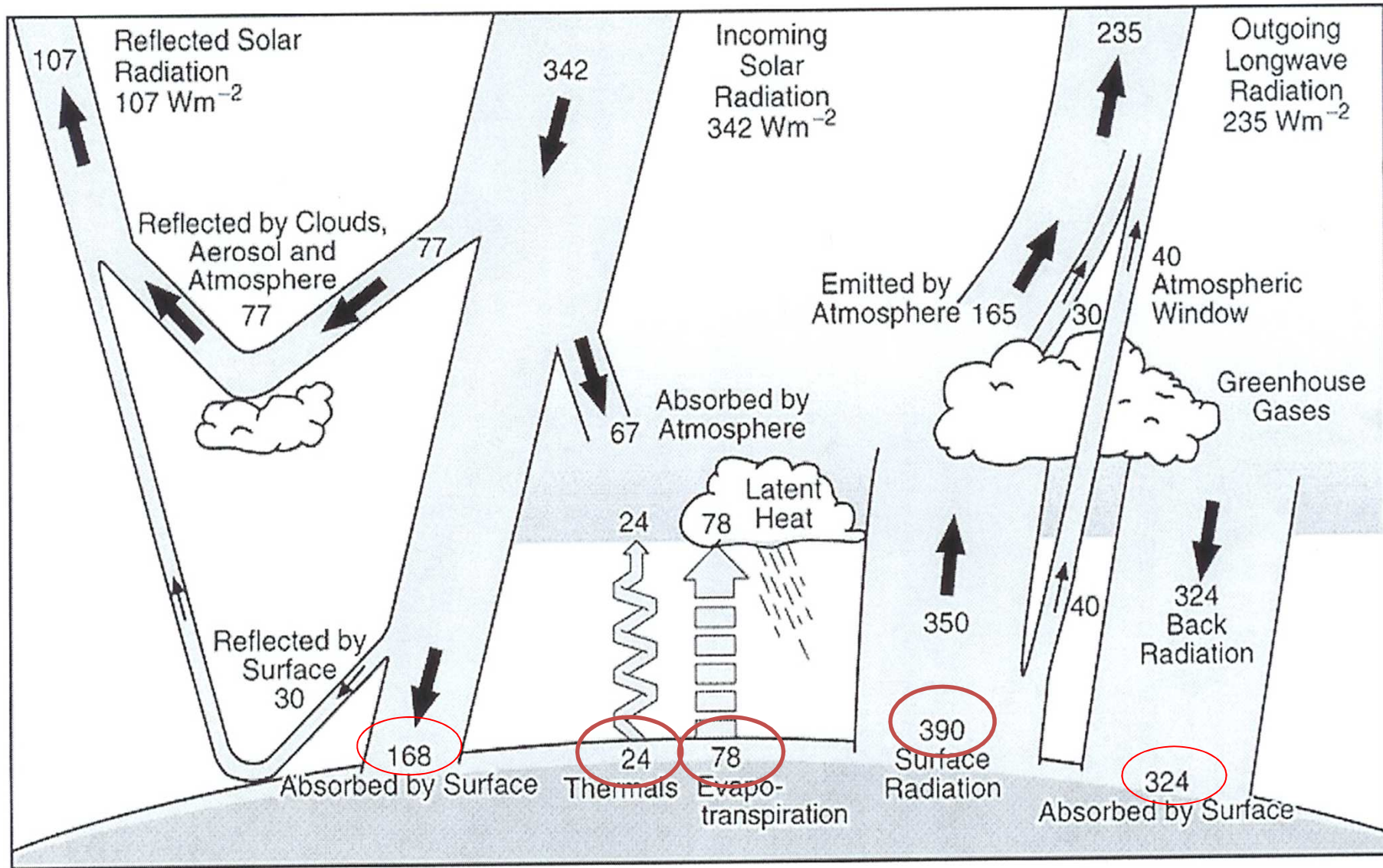
$$(1-A) \frac{S}{4} = \sigma T^4 \quad 235 \text{ watts/m}^2 \text{ (assorbiti)} \quad A = \text{Albedo planetario} - \text{Circa } 31\%$$







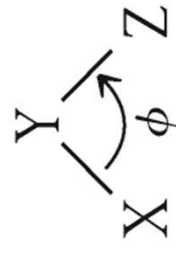
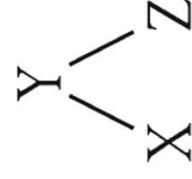
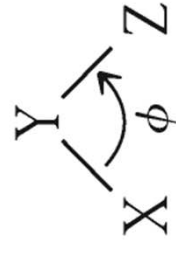
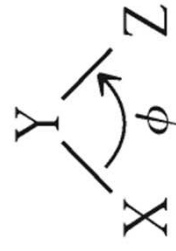
Bilanci di energia nell'atmosfera

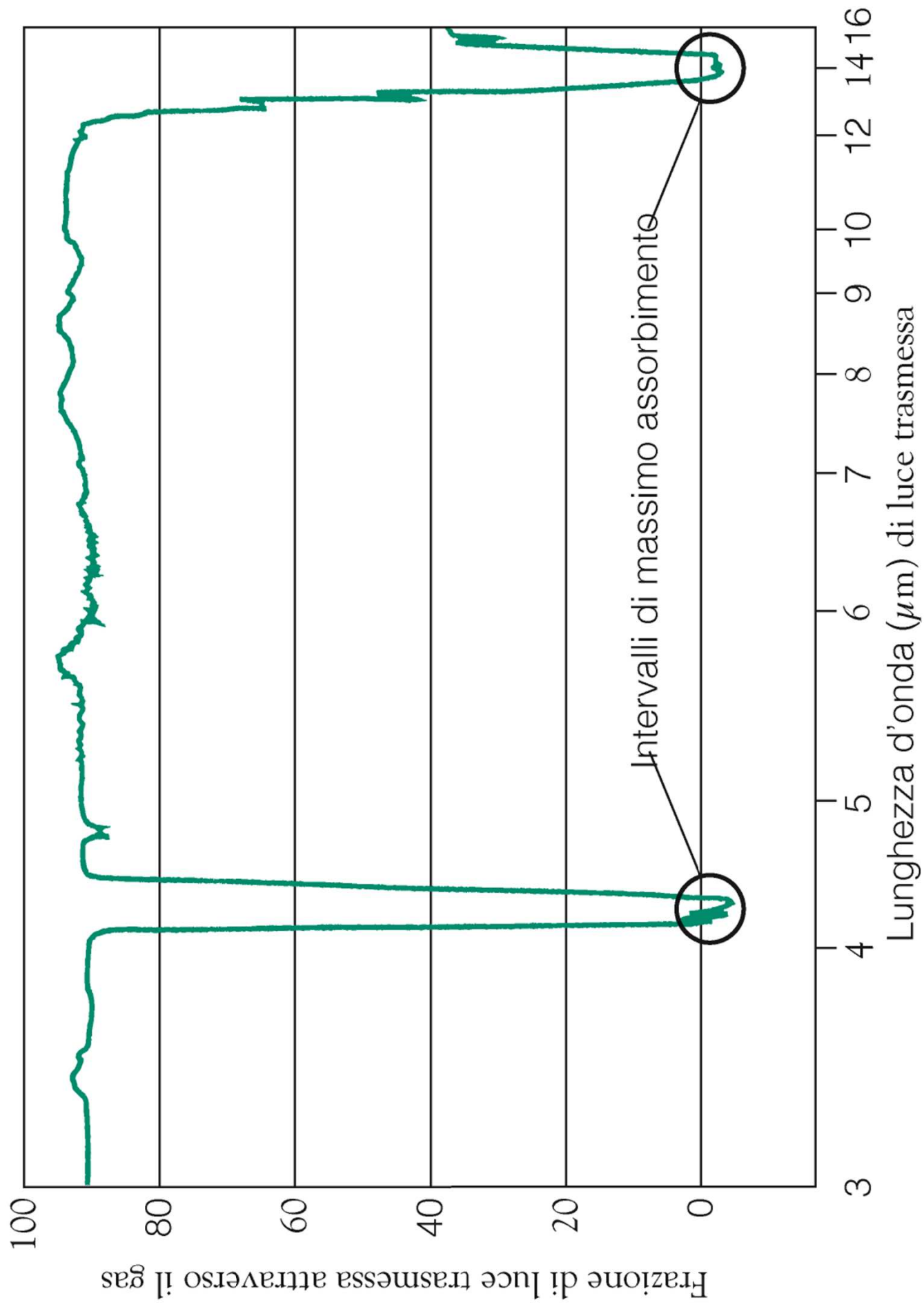


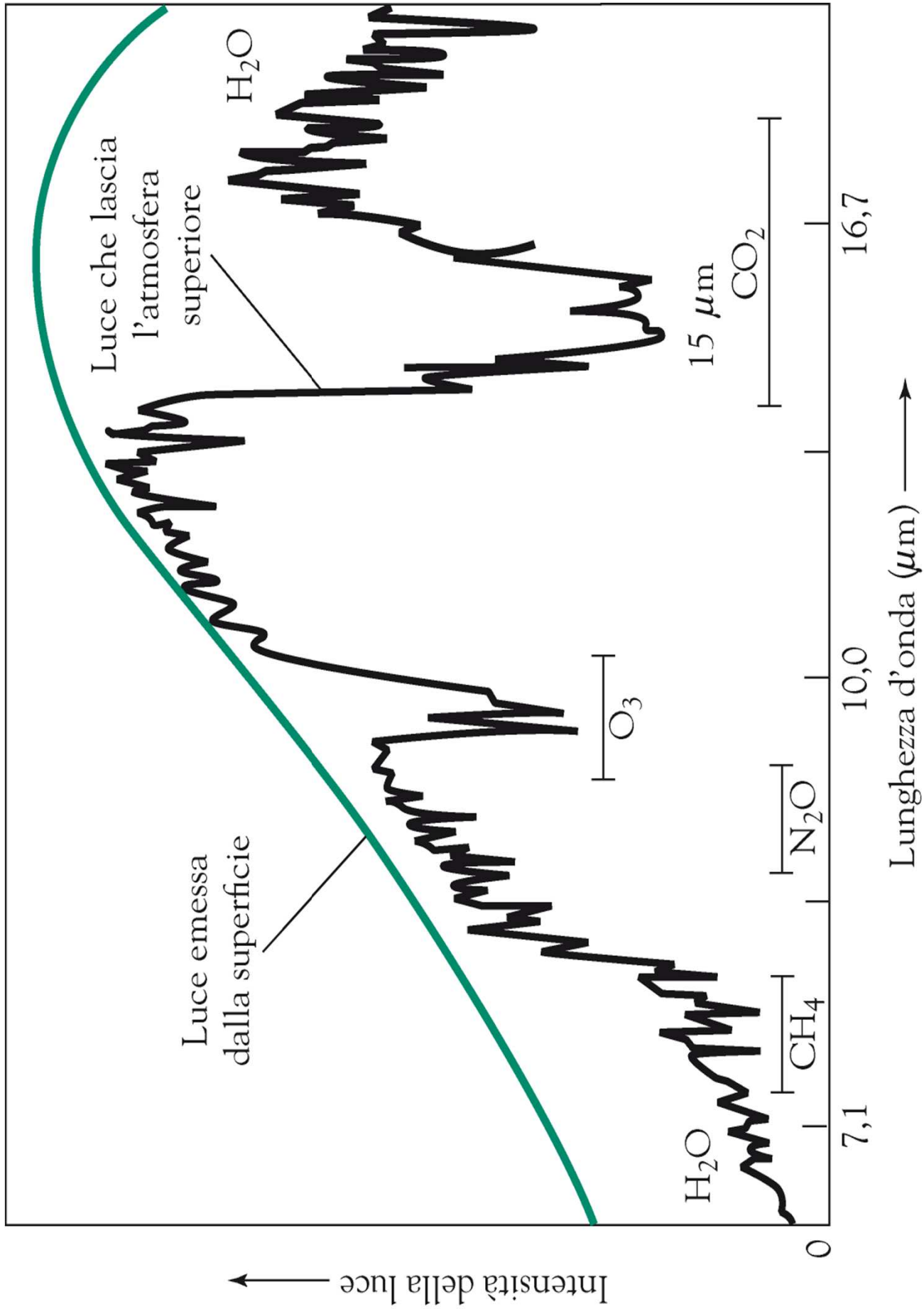
(a) Vibrazione da stiramento di legame



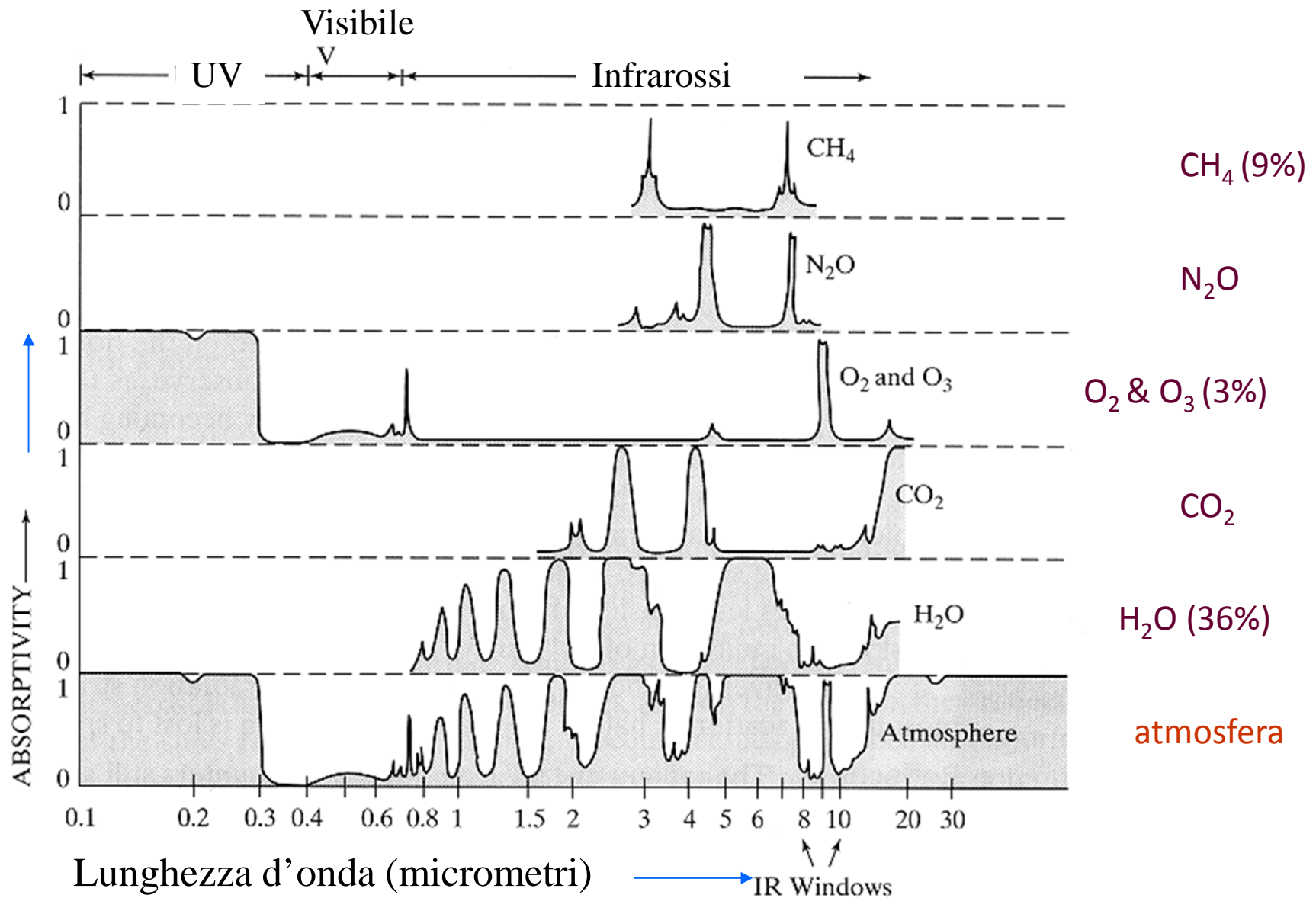
(b) Vibrazione da flessione di legame



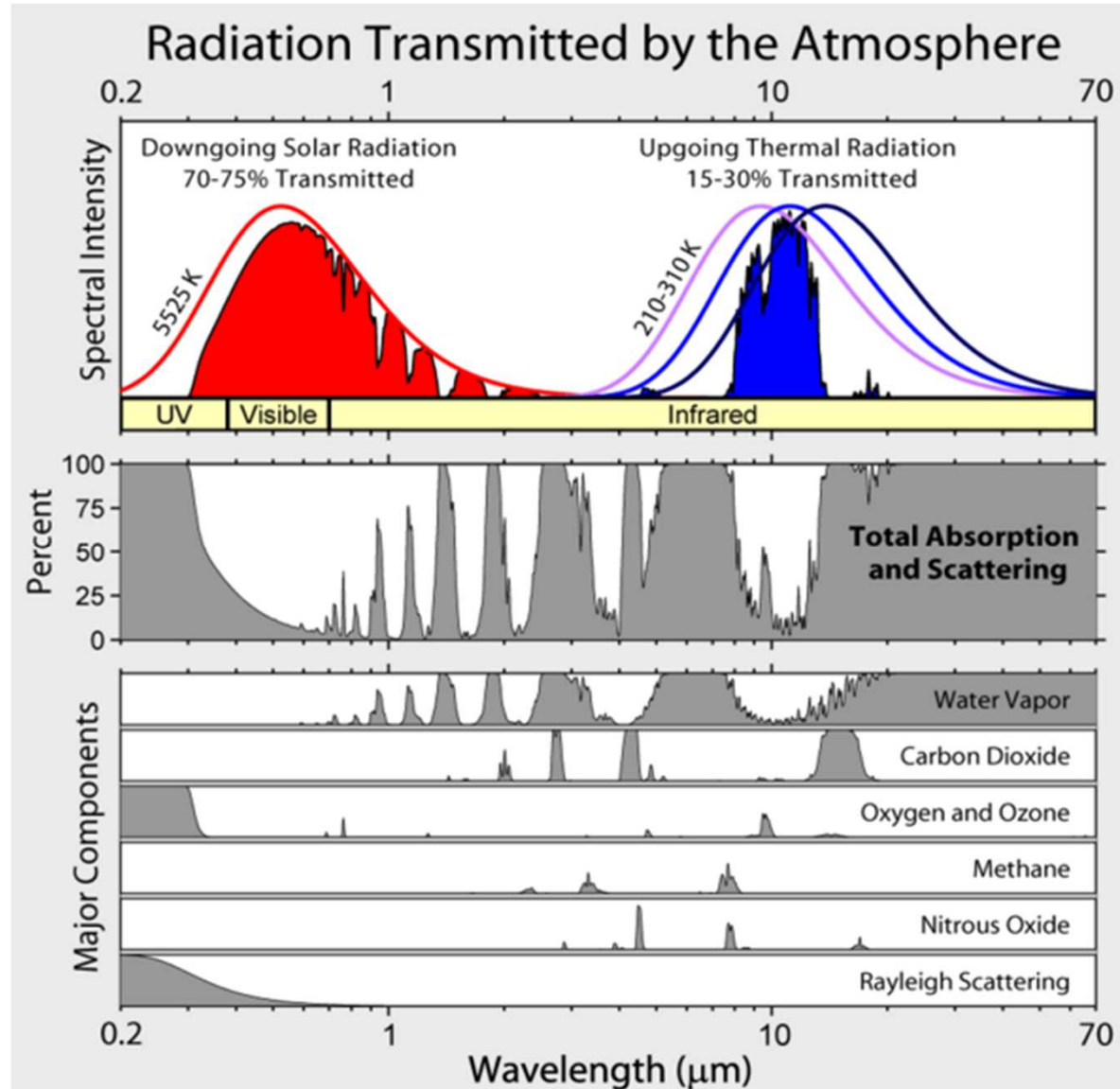




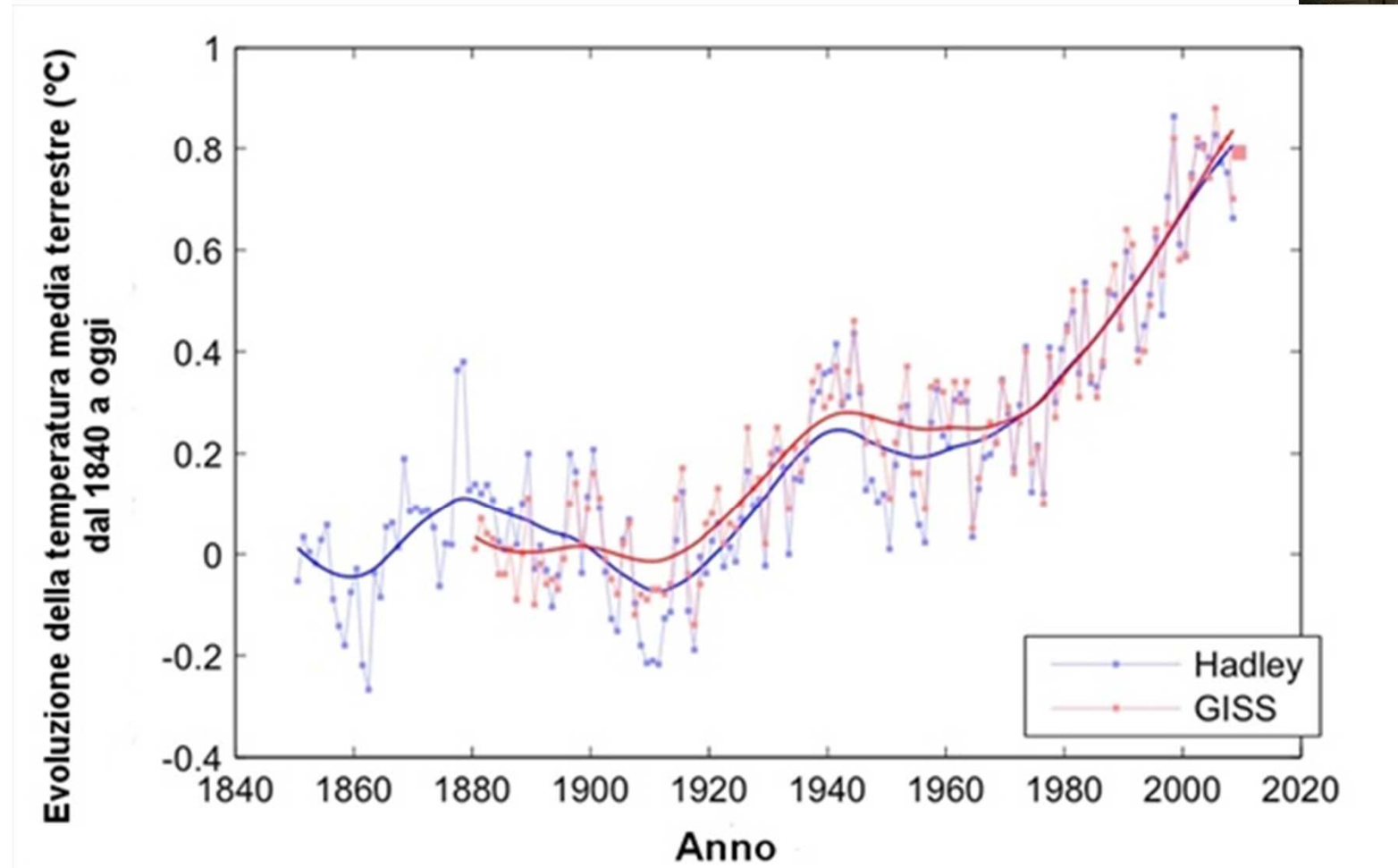
Spettro di assorbimento dei gas atmosferici



Radiazione IN/OUT



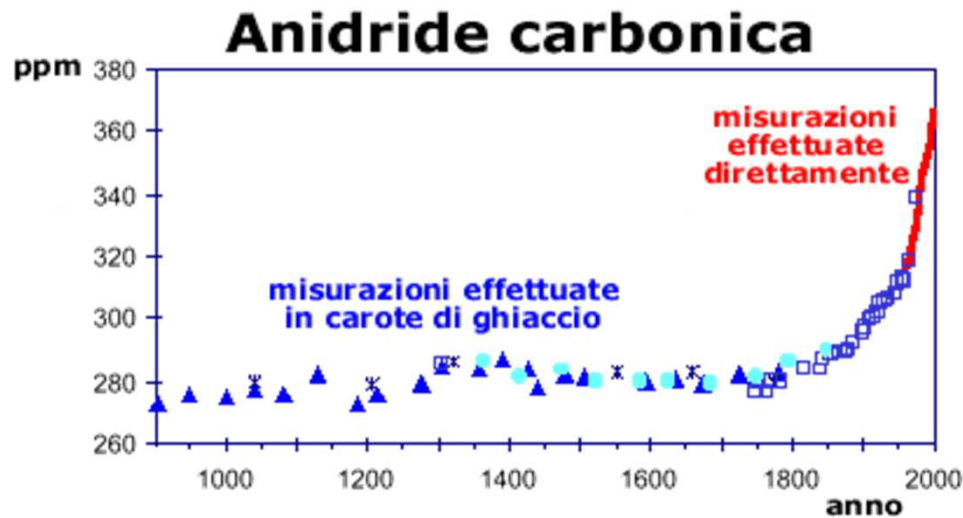
Riscaldamento Globale



Dati forniti da 2 istituzioni di climatologia (Hadley Center e NASA/GISS).

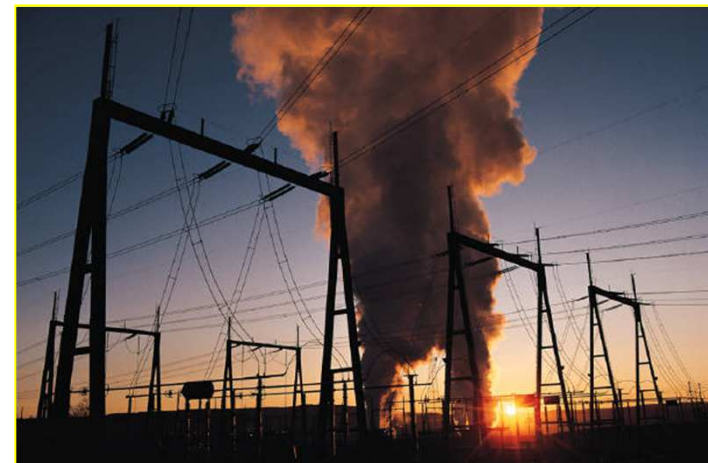
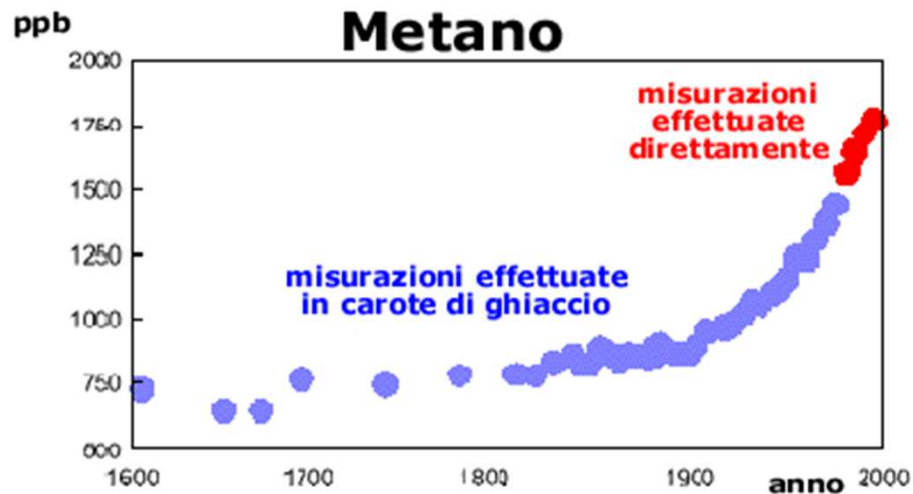
Riscaldamento Globale

Dall'inizio della Rivoluzione Industriale, la concentrazione atmosferica dell'anidride carbonica è aumentata di oltre il 30%, la concentrazione del gas metano è più che raddoppiata.



Secondo il Segretariato delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici – UNFCCC

I combustibili fossili sono responsabili in misura del 96.7% delle emissioni dei gas serra (95% CO₂ e 20% CH₄) di cui il 39,1% dovuti alla produzione di energia elettrica e il 26,7% dovuti ai trasporti.



Gas serra

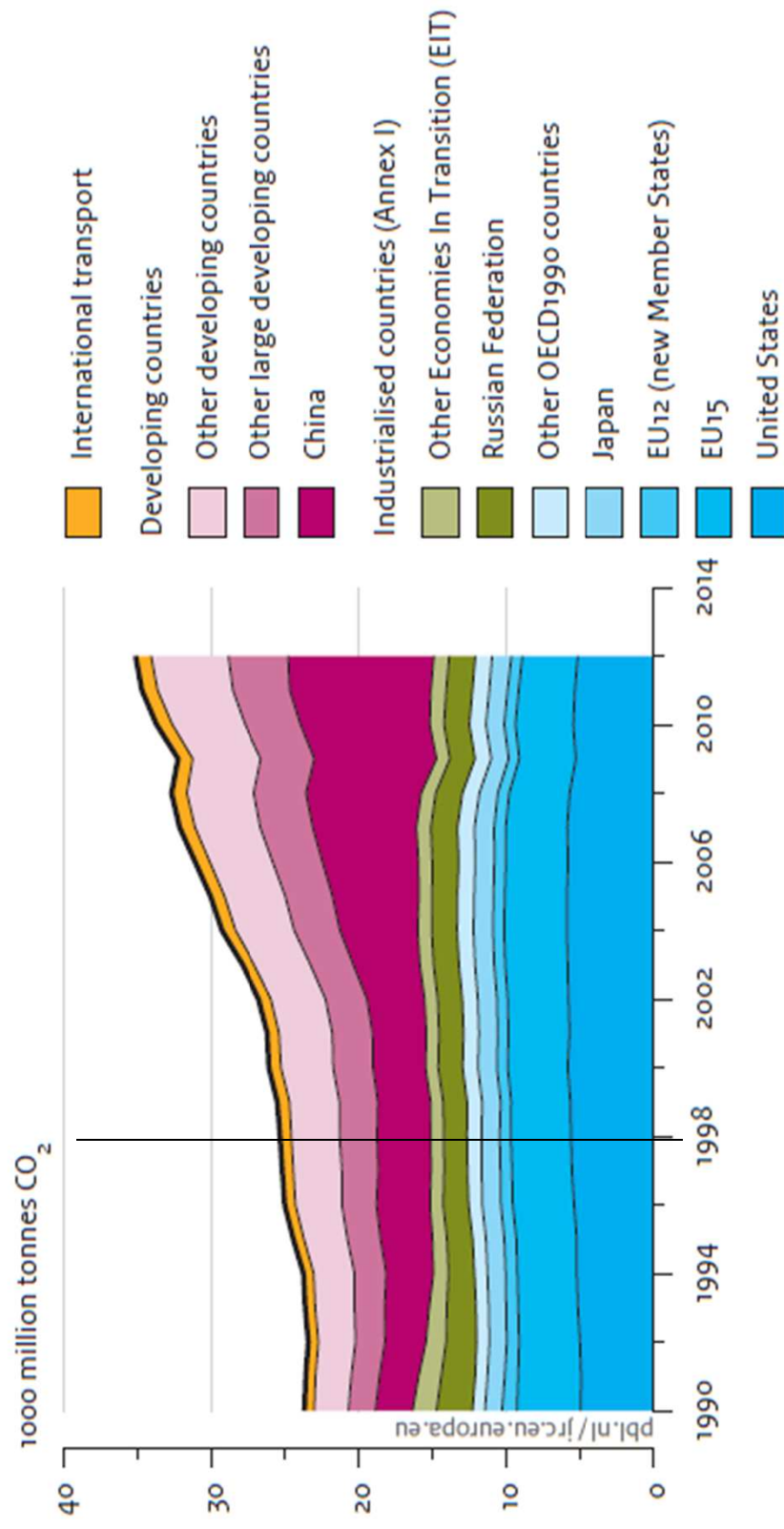
Le emissioni antropiche di gas serra vengono valutate in termini di CO₂-equivalente secondo i coefficienti di conversione di seguito elencati

Gas serra	GWP, <u>Global Warming Potential</u>
Anidride carbonica (CO ₂)	1
Metano (CH ₄)	21
Protossido di azoto (N ₂ O)	310
Idrofluorocarburi (HFC)	140 - 11.700 (in media 1.600)
Perfluorocarburi (PFC)	6.500 - 9.200 (in media 7.000)
Esafluoruro di zolfo (SF ₆)	23.900

I sei gas serra sopra elencati sono quelli presi in considerazione dal Protocollo di Kyoto (1997). Paesi industrializzati si sono impegnati a ridurre entro il 2008-2012 le loro emissioni annue complessive del 5,2% rispetto ai livelli del 1990.

Gli obiettivi per i singoli Paesi sono differenziati: Russia, Ucraina e Nuova Zelanda 0%; Canada, Ungheria, Polonia e Giappone -6%; Usa -7%; Unione Europea -8%.

Global CO₂ emissions per region from fossil-fuel use and cement production

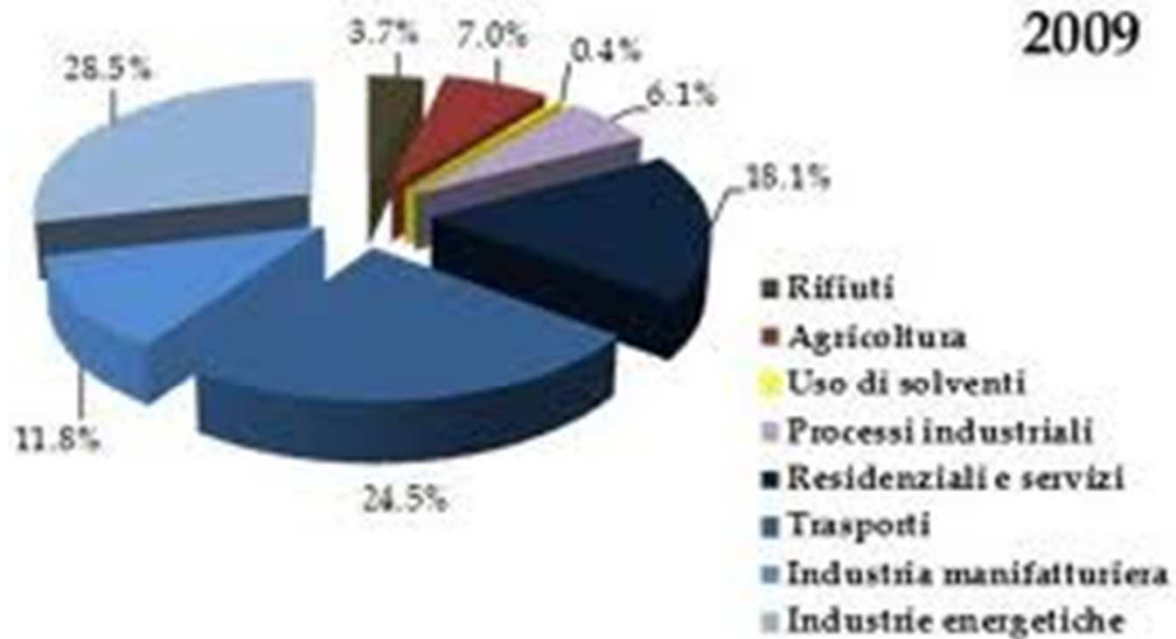


Source: EDGAR 4.2FT2010 (JRC/PBL, 2012); BP, 2013; NBS China, 2013; USGS, 2013; WSA, 2013; NOAA, 2012

Gas serra

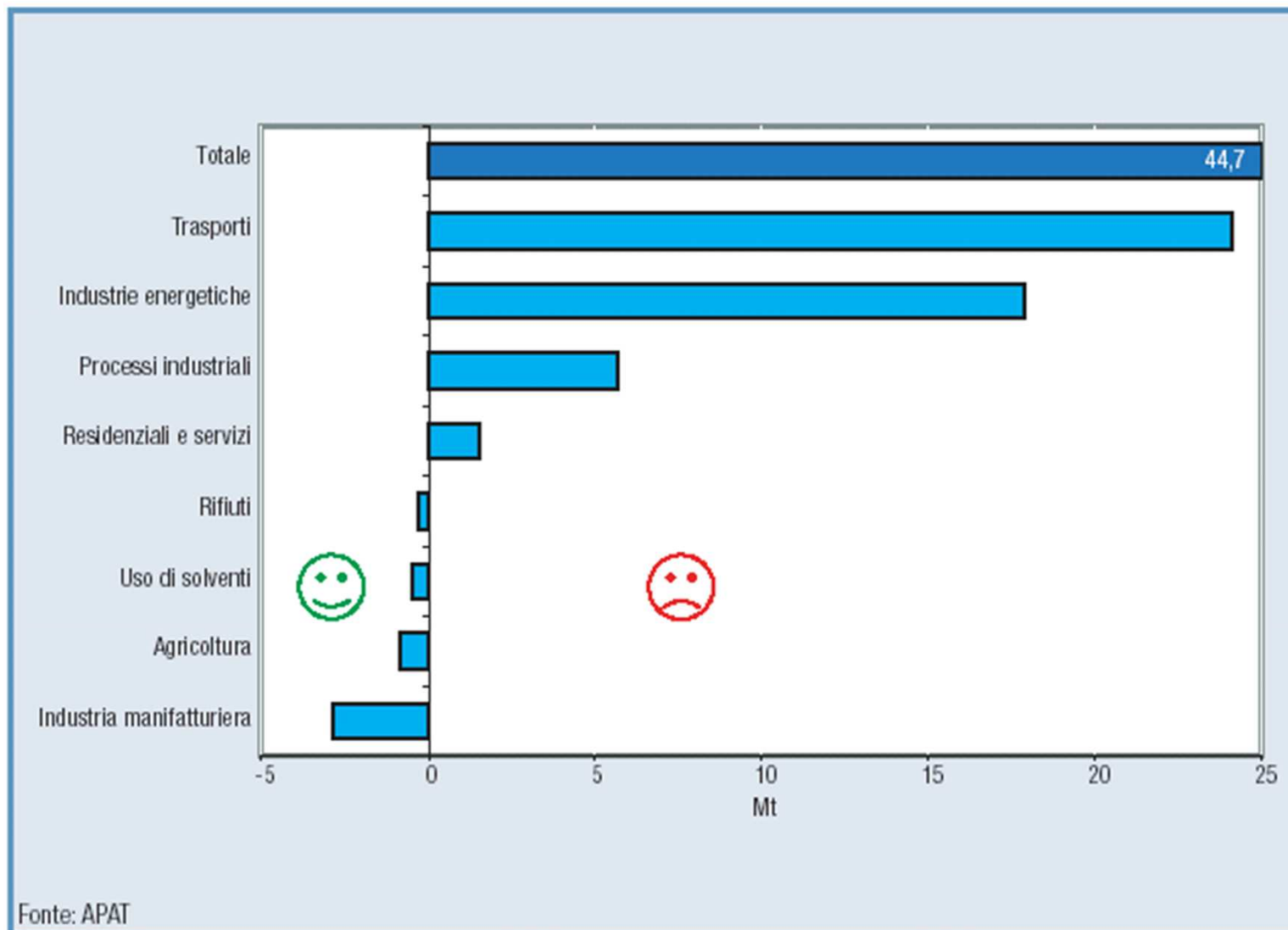
Gas traccia	Aumento della concentrazione		Aumento della temperatura [K]
Anidride carbonica (CO ₂)	300	→ 600 ppm	2 ... 4
Ozono troposferico (O ₃)	0,03	→ 0,06 ppm	0,9
Clorofluoroidrocarburi (CFC)	0	→ 1 ppbs	0,6
Protossido di azoto (N ₂ O)	0,3	→ 0,6 ppm	0,4
Metano (CH ₄)	1,7	→ 3 ppm	0,3
Ammoniaca (NH ₃)	0	→ 1 ppb	0,09
Tetraclorocarburo (CCl ₄)	0	→ 1 ppb	0,08
Cloroformio (CHCl ₃)	0	→ 1 ppb	0,06
Tetrafluorocarburo (CF ₄)	0	→ 1 ppb	0,06
Acido nitrico (HNO ₃)	raddoppio		0,06
Metilcloruro (CH ₂ CCl ₂)	0	→ 1 ppb	0,03
Metilcloroformio (CH ₃ CCl ₃)	0	→ 1 ppb	0,02
Etilene (C ₂ H ₄)	0,2	→ 0,4 ppb	0,01
Totale (con 3 K per il CO ₂)			5,6

Emissioni nazionali settoriali di gas serra



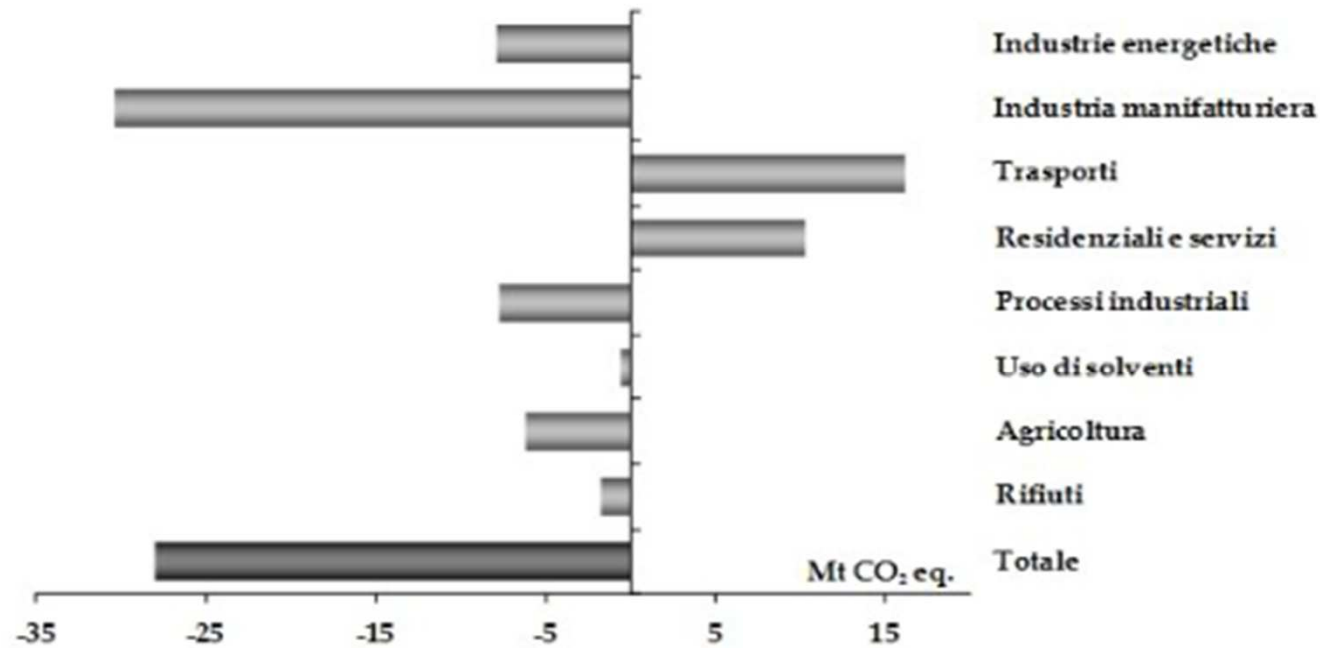
Peso percentuale dei diversi settori alle emissioni nazionali di gas serra nel 2009

Variazioni delle emissioni nazionali di gas serra per settore (dal 1990 al 2002)



Fonte APAT 2004

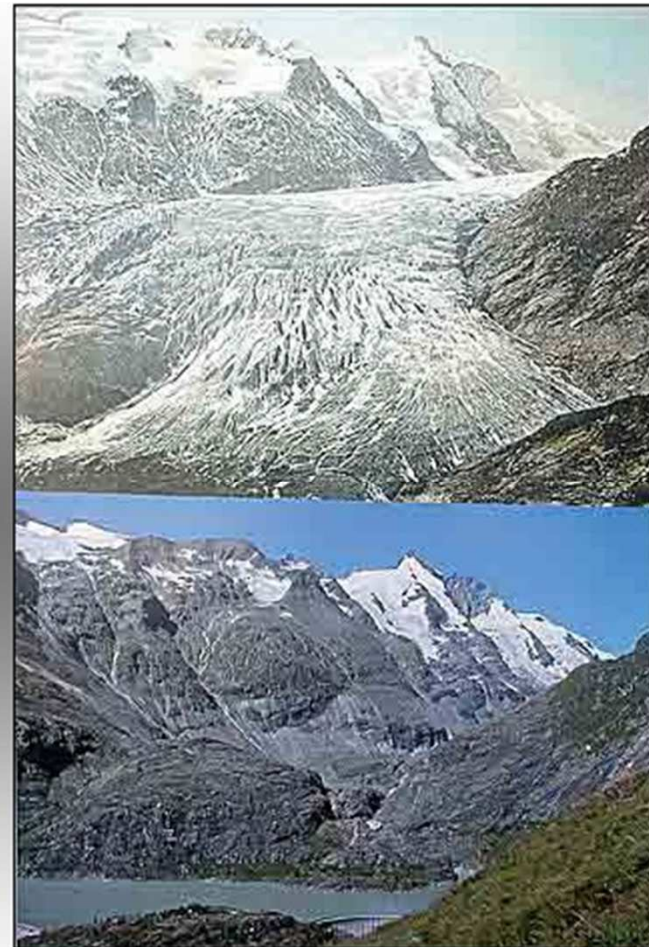
Emissioni nazionali complessive di gas serra



Variazioni assolute, 1990 - 2009, delle emissioni nazionali di gas serra per settore

Riscaldamento Globale

Riduzione dei ghiacciai montani



Il percorso degli uragani

Quando le temperature in superficie erano più basse (1985-1994)

— Categoria 3-5
— Tempesta di minore intensità



National Geographic Agosto 2005

**E' L'effetto di un aumento
della temperatura dell'acqua
di soli 0,3°C
Si stimano costi per
43 miliardi di \$**

Ora che sono più alte (1995-2004)

DALLA CALMA AL CAOS L'analisi di due decenni di uragani dimostra che quando le temperature della superficie marina erano più basse (1985-1994) i grandi uragani erano circa metà rispetto all'ultimo decennio, in cui le temperature di superficie sono salite da 0,5 a 1 grado centigrado in seguito a cambiamenti nelle correnti oceaniche che fanno circolare acqua e calore fra l'Atlantico settentrionale e i tropici. La frequenza degli uragani aumenta o diminuisce seguendo uno schema multidecennale (a sinistra) che gli scienziati stanno ancora studiando.