



**EUROLAB Srl**

Laboratorio analisi chimiche  
Monitoraggi ambientali



**LAB N° 1512**

**Fluorsid S.p.a.**

**Area industriale - 2a strada - Macchiareddu  
Assemini (CA)**

**Valutazione AST**

**Parametro SO<sub>2</sub>  
secondo UNI EN 14181:2015**

**Punto di emissione E 20**

**Novembre 2016**

## Indice

1	Descrizione impianto oggetto di valutazione AST	Pag.	5
2	Verifica emissioni con protocollo UNI EN 14181:2015 – AST		6
3	Prova funzionale		7
4	Norme e metodi di riferimento		8
5	Caratteristiche analizzatori in continuo (AMS) soggetti a AST		8
6	Risultati delle prove di misura		9
7	Conclusioni		12
	Allegati (rapporti di prova, certificati materiale di riferimento)		

**Premessa**

In data 10 Novembre 2016 sono state verificate le prestazioni degli analizzatori in continuo installati sul punto di emissione E 20 sito presso la Fluorsid S.p.a. - Area industriale - 2a strada - Macchiareddu – Assemini (CA)

Detti controlli sono stati effettuati secondo le prescrizioni previste dal D.Lgs. 152/06 e ss.mm.ii. parte quinta p.to 3.1 e 4 All. VI. applicando il Protocollo AST della norma UNI EN 14181:2015.

## **Definizioni e abbreviazioni**

**AMS** (Automated measuring system) – Sistema di misura per il monitoraggio in continuo delle emissioni

**SMR** (Standard Reference Method) Sistema di campionamento installato temporaneamente sull'impianto a scopo di verifica.

**QAL 2** (Quality Assurance Level 2) Procedura di taratura, effettuata in parallelo con un altro strumento, atta a verificare l'idoneità dell'AMS al campionamento in continuo delle emissioni, sulla base di valutazioni relative al confronto dei valori misurati dalle due strumentazioni.

**AST** (Annual Surveillance Test) Prova di verifica annuale il cui l'obiettivo è quello di verificare se la funzione di calibrazione ottenuta dalla QAL2 sia ancora valida o meno. Il test, come per la QAL2, viene eseguito con l'ausilio di sistemi di riferimento normati ma con un numero inferiore di ripetizioni delle misure (generalmente 5).

**ELV** Emission Limit Value. Valore limite di emissione.

## **1. Descrizione impianto oggetto di valutazione AST.**

Il punto di emissione E 20 della Fluorsid S.p.a. è relativo al processo di produzione di acido solforico.

Lo zolfo fuso giunge in Stabilimento su apposite autocisterne coibentate e dotate di serpentine di riscaldamento (la temperatura di solidificazione dello zolfo è di circa 120 °C) e viene stoccato in due serbatoi di stoccaggio di circa 1000 t di capacità ciascuno.

Da qui, lo zolfo liquido viene alimentato al forno zolfo in uno speciale bruciatore dove, in presenza di aria preventivamente essicata in una torre essicante, brucia producendo un gas avente un contenuto di SO<sub>2</sub> dell' 11,5% in volume a una temperatura di 1129 °C.

Essendo la temperatura dei gas troppo alta per essere mandati al reattore di conversione SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>, il gas viene raffreddato fino a circa 420 °C in una caldaia di recupero calore. La caldaia è del tipo a tubi di fumo e il calore di combustione dello zolfo viene recuperato producendo vapore ad alta pressione.

Il Gas di processo entra quindi nel 1° letto catalitico situato nella parte bassa del convertitore, dove il gas SO<sub>2</sub> viene parzialmente convertito in SO<sub>3</sub>. Essendo la reazione esotermica, la temperatura del gas aumenta e il gas in uscita dal 1° letto viene raffreddato in un surriscaldatore dove il vapore saturo proveniente dalla caldaia viene surriscaldato a 412 °C circa. La conversione SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> procede nel secondo letto, all'uscita del quale il gas viene raffreddato alla corretta temperatura in uno scambiatore gas/gas.

Il gas SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> raggiunge quindi il 3° letto del convertitore: dopo l'attraversamento la maggior parte dell'SO<sub>2</sub> è convertita in SO<sub>3</sub> e il gas (dopo raffreddamento in un secondo scambiatore gas/gas e in un economizzatore) viene alimentato alla colonna di assorbimento interstadio, dove l'SO<sub>3</sub> è assorbita mediante circolazione di acido solforico.

L'SO<sub>2</sub> non convertita, proveniente dalla colonna di interstadio, viene quindi inviata al 4° letto catalitico del Reattore. Dal 4° letto il gas SO<sub>3</sub> è raffreddato in un economizzatore e quindi inviato alla colonna finale di assorbimento. Da questa il gas contenente l'SO<sub>2</sub> non convertita, viene evacuato in atmosfera, per mezzo di un camino, alla quota di 50 m.

## **2. Verifica emissioni con protocollo UNI EN 14181:2015 – AST**

La procedura AST per la verifica della corretta funzione di calibrazione ottenuta dalla QAL 2, passa attraverso un set di test funzionali mediante una serie di misure in parallelo tra il sistema di misura in continuo (AMS) ed un sistema di riferimento (SRM).

L'applicazione operativa AST prevede, in sintesi, che per il parametro di interesse vengano effettuate almeno 5 misure in parallelo mediante l'utilizzo di sistemi di riferimento durante il normale funzionamento dell'impianto.

I valori misurati dovranno appartenere all'intervallo di validità della funzione di calibrazione definito dalla QAL 2 e sono previste due condizioni di validazione:

1) Test di variabilità - La variabilità dei valori misurati è accettata se soddisfa la seguente disequazione:

$$Sd \leq 1.5 \cdot \sigma_0 \cdot kv$$

2) La funzione di calibrazione è accettata se soddisfa la seguente disequazione:

$$| D_{medio} | \leq (t_{0.95} \cdot (n-1) \cdot sd / \sqrt{n}) + \sigma_0$$

con  $t_{0.95}$  = fattore t di Student per un intervallo di confidenza al 95% e un numero di campioni pari a n-1

### 3. Prova funzionale

Preliminarmente alle misure sono state eseguite le verifiche relative alla prova funzionale come illustrato nell'Appendice A della norma UNI 14181:2015.

Si riportano gli esiti per le singole fasi della prova

<b>Allineamento e pulizia</b>	A cura del gestore
<b>Sistema di campionamento</b>	Eseguito esame visivo
Sonda di campionamento	
Sistemi di condizionamento dei gas	
Pompe	
Tutti i collegamenti	
Linee di campionamento	
Alimentazione	
Filtri	
<b>Esito</b>	Positivo
<b>Documentazione e registrazioni</b>	A cura del gestore
Scheda dell'AMS	Conservati a cura del gestore presso l'impianto
Tutti i manuali (manutenzione, utilizzo, etc.)	
Registri malfunzionamenti e azioni intraprese	
Rapporti di assistenza	
Documentazione QAL3, comprese azioni intraprese in situazioni di fuoricontrollo	
Procedure del sistema di gestione per manutenzione AMS	
Procedure del sistema di gestione per taratura AMS	
Procedure del sistema di gestione per la formazione	
Registrazioni della formazione e addestramento	
Registrazioni programmi di manutenzione	
<b>Gestione</b>	A cura del gestore
Ambiente di lavoro sicuro e pulito con spazio sufficiente e protezioni contro le intemperie	Verificati gli ambienti di lavoro e gli accessi AMS
Accesso semplice e sicuro all'AMS	
Forniture adeguate di materiali di riferimento, strumenti e parti di ricambio	
<b>Esito</b>	Positivo
<b>Prova di tenuta della linea</b>	Applicabile
<b>Esito</b>	Positivo
<b>Tempo di risposta</b>	Applicabile
<b>Esito</b>	93 secondi

#### 4. Norme e metodi di riferimento.

Sistemi di campionamento (SRM)		
Parametro	Norma	Descrizione
SO <sub>2</sub>	UNI EN 14791:2006	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di diossido di zolfo - Metodo di riferimento

#### 5. Caratteristiche analizzatori in continuo (AMS) soggetti a AST

Parametro misurato	Analizzatore	Marca	Matricola
SO <sub>2</sub>	Siprocess UV600	Siemens	N1CN6000011



## 6. Risultati delle prove di misura.

Vengono di seguito riportati i risultati ottenuti a seguito delle prove effettuate. I valori di AST sono stati ottenuti sulla base dei valori forniti dalla committenza:

### Verifica annuale AST secondo norma UNI EN 14181:2015

Punto di emissione: Camino E20

Analizzatore: Siemens Siprocess UV 600 – N1CN6000011

Parametro: SO<sub>2</sub>

Retta di taratura:  $y = 0,9656x + 0,1931$

Prova n°	y <sub>i,s</sub> SRM Cond. Std mg/Nm <sup>3</sup>	x <sub>i</sub> AMS Cond. Std mg/Nm <sup>3</sup>	ŷ <sub>i,s</sub> AMS Cond. Std mg/Nm <sup>3</sup>	D <sub>i</sub>	D <sub>i</sub> - D <sub>i medio</sub>	(D <sub>i</sub> - D <sub>i medio</sub> ) <sup>2</sup>
1	211,2	237,5	229,523	-18,323	7,974	63,582
2	192,4	259,6	250,863	-58,463	-32,166	1034,646
3	222,0	240,9	232,806	-10,806	15,491	239,965
4	223,2	261,3	252,504	-29,304	-3,007	9,045
5	210,3	232,7	224,888	-14,588	11,709	137,094
<b>Media</b>	211,8	246,4	238,117	-26,297	-	-

**Test di variabilità** - La variabilità dei valori misurati è accettata se soddisfa la seguente disequazione:  $S_d \leq 1.5 \cdot \sigma_0 \cdot kv$

p=	20
ELV=	680
kv=	0,9161
t <sub>0.95(n-1)</sub> =	2,132
σ <sub>0</sub> =	69,388
S <sub>d</sub> =	19,26
1.5*σ <sub>0</sub> *kv=	95,3492

Tabella 2 - valori di kv e t <sub>0.95(n-1)</sub>		
Numero misure in parallelo	kv	t <sub>0.95(n-1)</sub>
5	0,9161	2,132
6	0,9329	2,015
7	0,9441	1,943
8	0,9521	1,895

Esito verifica	Positivo
----------------	----------

La funzione di calibrazione è accettata se  $|D_{medio}| \leq (t_{0.95}(n-1) \cdot s_d / \sqrt{n}) + \sigma_0$

D medio =	26,297
(t <sub>0.95(n-1)</sub> *S <sub>d</sub> /√n)+σ <sub>0</sub> =	87,8

Esito verifica	Positivo
----------------	----------

## Leggenda

### Simboli

$y_i$	i-esimo valore misurato dall'SRM nelle condizione dell'AMS
$x_i$	i-esimo segnale misurato dall'AMS nelle condizioni dell'AMS
$\hat{y}_i$	i-esimo valore AMS tarato nelle condizioni dell'AMS
$y_{i,s}$	i-esimo valore misurato dall'SRM nelle condizioni Standard
$\hat{y}_{i,s}$	i-esimo valore tarato AMS nelle condizioni Standard
$D_i$	$y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$
$D_{medio}$	Media degli scostamenti $D_i$
$S_d$	Deviazione standard degli scostamenti $D_i$
$\sigma_0$	incertezza fornita dal legislatore espressa come % del valore limite ( $\sigma = p \text{ ELV}/1,96$ )
$k_v$	parametro di test ottenuto da un test $\chi^2$ con un valore di $\beta$ del 50%
$p$	Valore fissato dal D.lgs. 152/06 Parte V all. II sez. 8

### Abbreviazioni

ELV	Valore limite di emissione
-----	----------------------------

## Test di linearità SO<sub>2</sub> Camino E 20

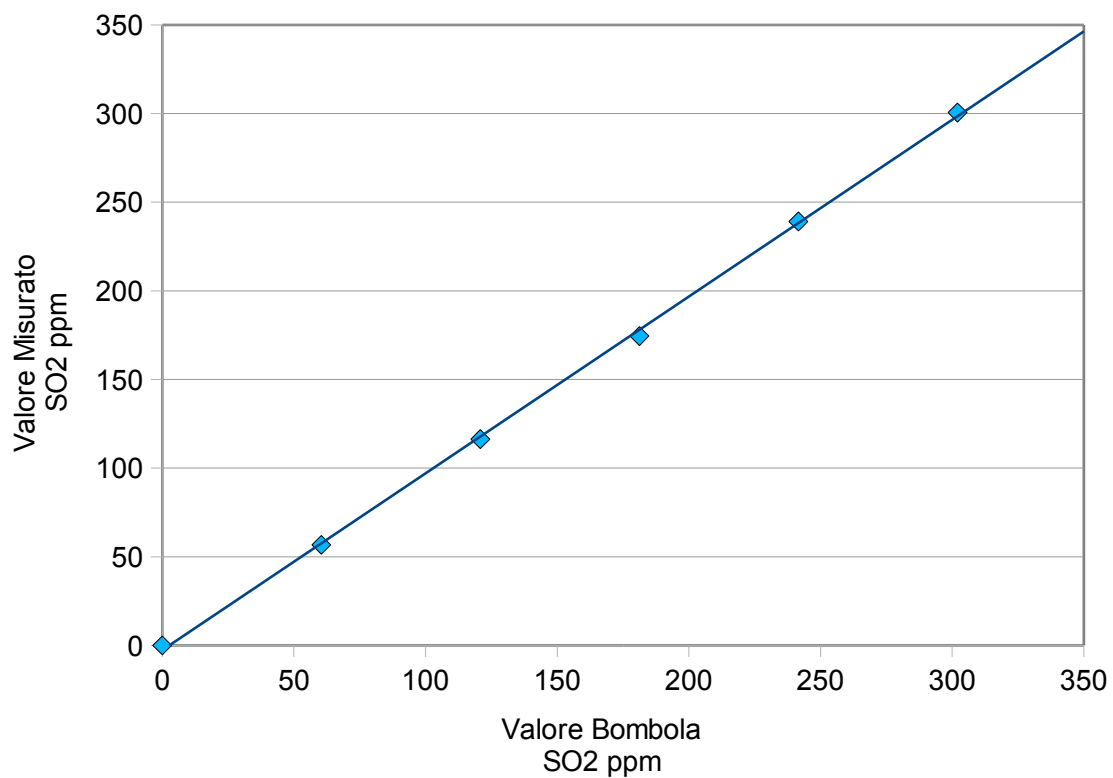
Data 18/11/2016

Fondo scala strumento SME	1000 ppm
Composizione bombola	302 ppm

% diluizione	x valore atteso	y valore misurato	% errore di linearità
0	0,0	0,0	0,271
20	60,4	56,7	-0,081
40	120,8	116,3	-0,144
60	181,2	174,5	-0,346
80	241,6	239,1	0,091
100	302,0	300,5	0,209

errore di linearità max 0,271

TEST SUPERATO



## **7. Conclusioni**

A seguito delle prove effettuate presso il punto di emissione E 20 sito presso lo stabilimento della Fluorsid S.p.a., è stato possibile verificare (da procedura AST) per il parametro monitorato ( $\text{SO}_2$ ), la funzione di calibrazione e relativo campo di validità, nonché la rispondenza dell'AMS al test di variabilità così come definito dalla Norma UNI EN 14181:2015.

Per il Direttore del Laboratorio

Dott. Chimico Andrea Barra

(Firmato digitalmente)



**EUROLAB Srl**  
Laboratorio analisi chimiche  
Monitoraggi ambientali



LAB N° 1512

Rapporto di prova n°	163151806
----------------------	-----------

Data emissione 17/11/2016  
Conforme alla richiesta N° 162421609 del 29/08/2016  
Cliente Fluorsid S.p.a. - Area industriale - 2a strada - Macchiareddu – Assemini (CA)

Descrizione prova: controllo mensile emissione in atmosfera

Punto di prelievo Bocchello presa campioni camino E 20  
Località Macchiareddu – Assemini (CA)  
Campionatura pervenuta il 10/11/2016  
Campionatura effettuata il 10/11/2016  
Campionatura eseguita da Eurolab Srl  
Verbale di campionamento 163151801 del: 10/11/2016  
Caratteristiche del campione Emissioni in atmosfera (Orario campionamento 10:50 - 15:50)  
Data inizio prove: 10/11/2016 Data fine prove: 17/11/2016

#### RISULTATI

Parametro analitico	UDM	Valore	Incertezza	Limiti	Data analisi		Metodo analitico
					Inizio	Fine	
SO <sub>2</sub> (10:50 - 11:50)	mg/Nm <sup>3</sup>	211,2	±		10/11/16	17/11/16	UNI EN 14791:2006
SO <sub>2</sub> (11:50 - 12:50)	mg/Nm <sup>3</sup>	192,4	±		10/11/16	17/11/16	UNI EN 14791:2006
SO <sub>2</sub> (12:50 - 13:50)	mg/Nm <sup>3</sup>	222,0	±		10/11/16	17/11/16	UNI EN 14791:2006
SO <sub>2</sub> (13:50 - 14:50)	mg/Nm <sup>3</sup>	223,2	±		10/11/16	17/11/16	UNI EN 14791:2006
SO <sub>2</sub> (14:50 - 15:50)	mg/Nm <sup>3</sup>	210,3	±		10/11/16	17/11/16	UNI EN 14791:2006

I risultati riportati nel presente rapporto sono rappresentativi del solo campione sottoposto a prova. È vietata la riproduzione parziale del presente documento.

n.d. : Non determinato

(\*) Le prove contrassegnate dall'asterisco non sono accreditate da ACCREDIA

#### Esito delle prove

I valori dei parametri analizzati rientrano nei limiti imposti dal DM 0000234 del 21/12/2012.

L'analista  
Dott. Francesco Cardia

Per il Direttore del Laboratorio  
Dott. Chim. Andrea Barra  
(Firmato digitalmente)

Fine rapporto di prova n° 163151806