



EUROLAB Srl

Via Pitagora, 4 - 09047 Selargius (CA)

Tel. 070 8488153 Fax 070 8474474 - Cod Fisc./P.IVA 02716550922 - e-mail: info@eurolabselargius.it - C.C.I.A.A. : 218777

Organizzazione che opera in conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005

Fluorsid S.p.a.

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

Relazione sul confronto dei metodi UNI EN 1911:2010 e EPA 8 1999

Aprile 2017

1	Descrizione impianti oggetto di valutazione delle emissioni di H ₂ SO ₄	Pag. 3
2	Descrizione metodi di prova	4
3	Confronto dati sperimentali	6
4	Conclusioni	15

Allegati: estratto da Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry-Wiley

Premessa

L'autorizzazione A.I.A. n° GAB – DEC – 2011 – 0000233 della Fluorsid S.p.a. richiede di verificare con cadenza mensile la concentrazione di acido solforico dai punti di emissione E20 ed E30 con il metodo UNI EN 1911:2010.

Le operazioni di campionamento ed analisi delle emissioni in atmosfera presso l'impianto della Fluorsid S.p.a. sito nella zona industriale di Macchiareddu (CA), sono commissionate al laboratorio Eurolab srl.

Il laboratorio Eurolab srl sito in Via Pitagora 4 nella zona industriale di Selargius (CA), opera in conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005. N° accreditamento 1512.

La presente relazione ha lo scopo di mettere in luce le problematiche riscontrate durante l'applicazione del metodo UNI EN 1911:2010 per la ricerca di H_2SO_4 nei suddetti punti di emissione e il suo accreditamento al fine di richiedere la sostituzione in A.I.A. del metodo UNI EN 1911:2010 con il metodo EPA 8 1999.

1. Descrizione impianti oggetto di valutazione delle emissioni di H_2SO_4

I punti di emissione E20 ed E30 della Fluorsid S.p.a. (impianto sito nella Z.I. Machiareddu - Assemini (CA)) sono relativi 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 $120\text{ }^\circ\text{C}$) 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_2 dell' 11,5% in volume a una temperatura di $1129\text{ }^\circ\text{C}$.

Essendo la temperatura dei gas troppo alta per essere mandati al reattore di conversione SO_2/SO_3 , il gas viene raffreddato fino a circa $420\text{ }^\circ\text{C}$ 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_2 viene parzialmente convertito in SO_3 . 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 $412\text{ }^\circ\text{C}$ circa. La conversione SO_2/SO_3 procede nel secondo letto, all'uscita del quale il gas viene raffreddato alla corretta temperatura in uno scambiatore gas/gas.

Il gas SO_2/SO_3 raggiunge quindi il 3° letto del convertitore: dopo l'attraversamento la maggior parte dell' SO_2 è convertita in SO_3 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_3 è assorbita mediante circolazione di acido solforico.

L' SO_2 non convertita, proveniente dalla colonna di interstadio, viene quindi inviata al 4° letto catalitico del Reattore. Dal 4° letto il gas SO_3 è raffreddato in un economizzatore e quindi inviato alla colonna finale di assorbimento. Da questa il gas contenente l' SO_2 non convertita, viene evacuato in atmosfera, per mezzo di un camino, alla quota di 50 m.

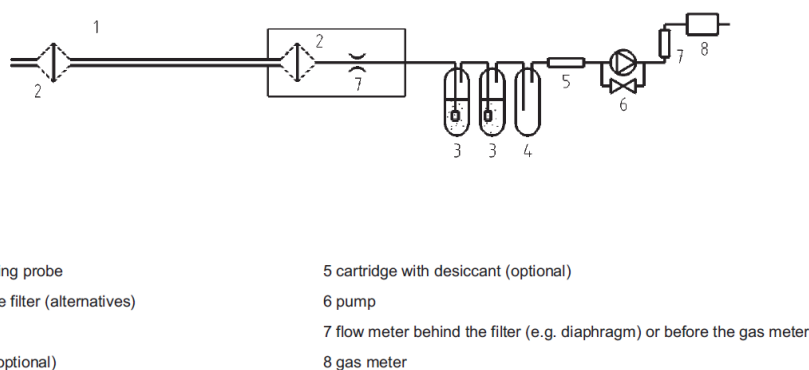
2. Descrizione metodi di prova

Il metodo UNI EN 1911:2010 "Emissione da sorgente fissa – Determinazione della concentrazione in massa di cloruri gassosi espressi come HCl" è un metodo per la determinazione dell'acido cloridrico e non risulta specifico per l'acido solforico (il metodo stesso non riporta che è adattabile a tale determinazione).

Il principio del metodo prevede la determinazione dei cloruri (solfati secondo determinazione A.I.A n° GAB – DEC – 2011 – 0000233) assorbiti sul supporto di assorbimento (acqua demineralizzata) tramite cromatografia ionica ed espressione dell'HCl (H_2SO_4 secondo determinazione A.I.A n° GAB – DEC – 2011 – 0000233) in mg/Nm^3 sulla base del volume di gas campionato.

Il metodo prevede l'utilizzo di una linea di campionamento riscaldata e due assorbitori (stadio 1 e stadio 2) con acqua demineralizzata, come riportato nello schema 1.

Schema 1. Linea di campionamento metodo UNI EN 1911:2010



Il metodo EPA 8 1999 "Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from stationary sources" risulta invece specifico per la determinazione dell'acido solforico. Il metodo prevede la determinazione dei solfati sul supporto di assorbimento (alcool isopropilico) tramite titolazione (metodo di Thorin) e l'espressione dell' H_2SO_4 in mg/Nm^3 sulla base del volume di gas campionato.

Il metodo prevede l'utilizzo di una linea di campionamento riscaldata e tre assorbitori: il primo con una soluzione di isopropanolo all' 80% per l'assorbimento e la successiva determinazione dell' H_2SO_4 , il secondo e il terzo con una soluzione di H_2O_2 per l'assorbimento e successiva determinazione dell' SO_2 , come riportato nello schema 2.

Schema 2. Linea di campionamento metodo EPA 8 1999

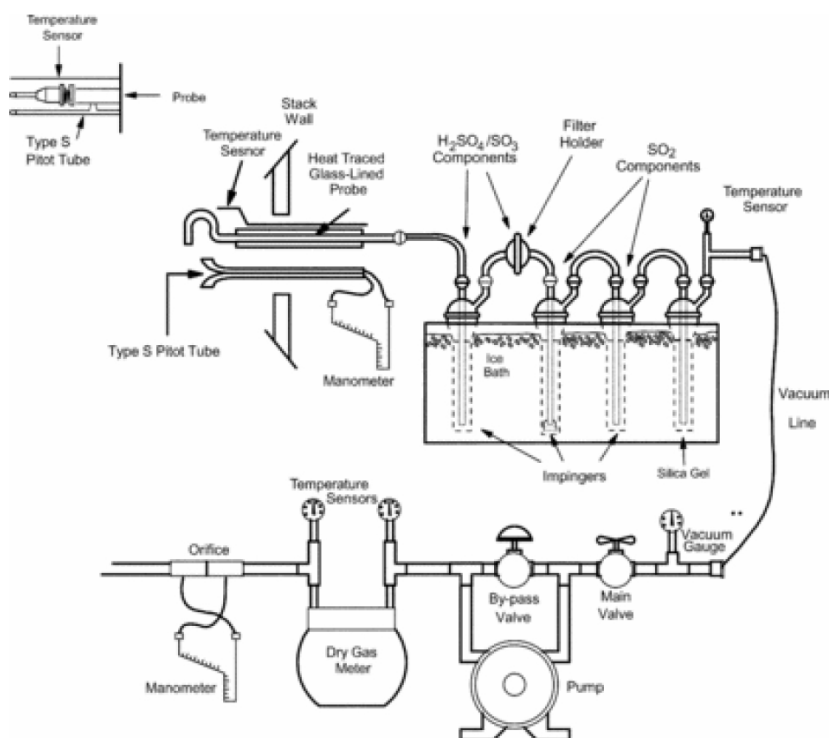


Figure 8-1. Sulfuric Acid Sampling Train

3. Confronto dati sperimentali

In data 20/02/2017 sono state svolte delle prove in parallelo atte a definire un confronto tra i metodi di interesse della presente relazione.

I risultati sono riportati in tabella 1, qui sotto riportata.

Tabella 1.

Parametro	Data	UdM	UNI EN 1911:2010	EPA 8 1999
H ₂ SO ₄	20/02/17	mg/Nm ³	48,2	2,77
H ₂ SO ₄	20/02/17	mg/Nm ³	48,1	2,61
H ₂ SO ₄	20/02/17	mg/Nm ³	47,5	2,50
H ₂ SO ₄	20/02/17	mg/Nm ³	49,2	2,59
H ₂ SO ₄	20/02/17	mg/Nm ³	48,6	2,48

I risultati riscontrati utilizzando il metodo UNI EN 1911:2010 risultano decisamente più alti rispetto a quelli riscontrati con il metodo EPA 8 1999.

Tutti i cromatogrammi relativi alla determinazione dei solfati presentano una concentrazione rilevante di SO₃²⁻ (solfiti) e SO₄²⁻ (solfati) in entrambi gli assorbitori (stadio 1 e stadio 2) (vedi cromatogrammi n°7 e 8).

A seguito di ciò si è ritenuto opportuno effettuare delle prove sperimentali in laboratorio simulando il campionamento su un'emissione di vapori di acido solforico concentrato (grado uso analitico) per verificare la presenza dei solfiti (prova 1); la prova ha evidenziato che non si formano solfiti (cromatogramma n° 1 e 2).

A seguito di ciò è stata fatta una verifica su un camino che convoglia i gas derivanti dalla reazione tra idrossido di alluminio e acido solforico per la produzione di PAC (policloruro di alluminio) per uso potabile (prova 2); anche in questa prova la presenza dei solfiti non è stata riscontrata (cromatogramma n° 3 e 4).

Il laboratorio ha inoltre effettuato delle prove per verificare l'incremento degli ioni solfato fortificando una soluzione di H₂SO₄ con aggiunte note di solfiti (prova 3).

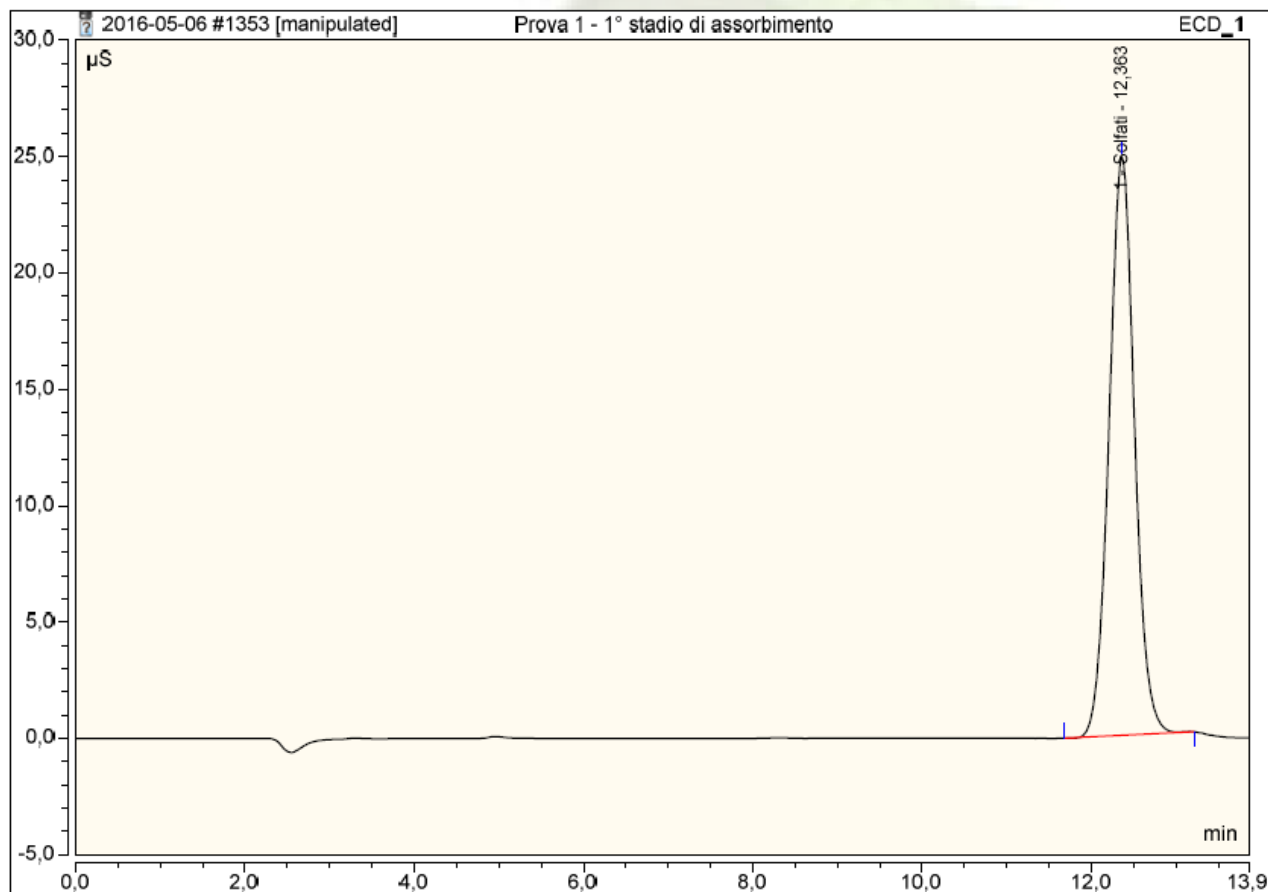
Si è riscontrato che l'aggiunta di ioni solfito alla soluzione di acido solforico incrementa la concentrazione degli ioni solfato (cromatogramma 5 e 6).

L'utilizzo del metodo UNI 1911:2010 nei camini E20 ed E30 ha fatto riscontrare un incremento dei valori reali dell'acido solforico in emissione date da un eccesso di SO₂ normalmente presente con una concentrazione di 300 mg/Nm³ (dati acquisiti con analizzatore in continuo Horiba del laboratorio e sistema SME della Fluorsid S.p.a.).

Prova 1 – 1° stadio di assorbimento (cromatogramma n° 1)

Sample Name:	Prova 1 - 1° stadio di assorbimento	Inj. Vol.:	25,00
Injection Type:	Unknown	Dilution Factor:	4,0000
Program:	Anioni	Operator:	Lab
Ini. Date / Time:	22-feb-2017 / 12:12	Run Time:	13.86

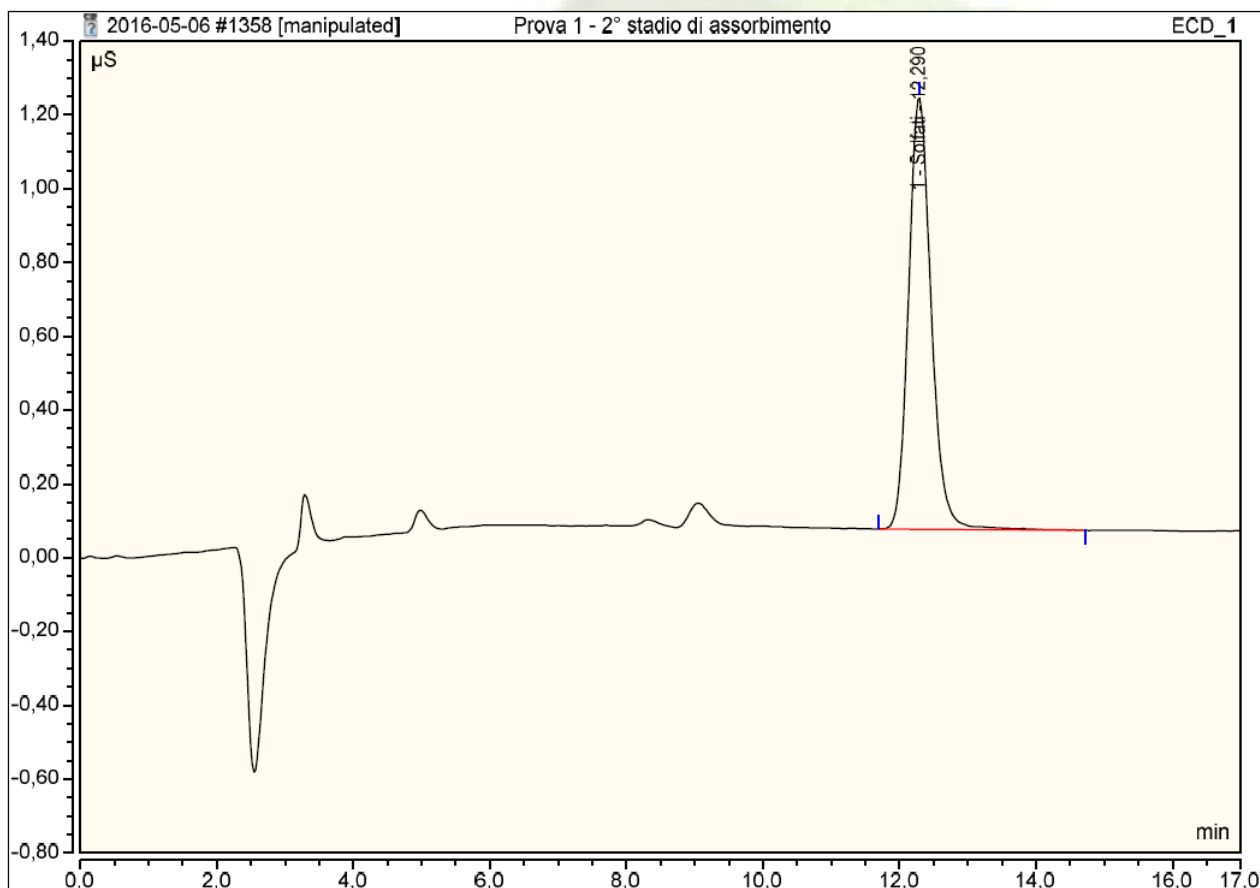
No.	Time min	Peak Name	Peak Type	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Height μS	Amount
1	12,36	Solfati	MB*	8,642	24,860	294,0011
TOTAL:				8,64	24,86	294,00



Prova 1 – 2° stadio di assorbimento (cromatogramma n° 2)

Sample Name:	Prova 1 - 2° stadio di assorbimento	Inj. Vol.:	25,00
Injection Type:	Unknown	Dilution Factor:	1,0000
Program:	Anioni	Operator:	Lab
Inj. Date / Time:	22-feb-2017 / 15:57	Run Time:	17,00

No.	Time min	Peak Name	Peak Type	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Height μS	Amount
1	12,29	Solfati	M	0,451	1,171	8,7991
TOTAL:				0,45	1,17	8,80



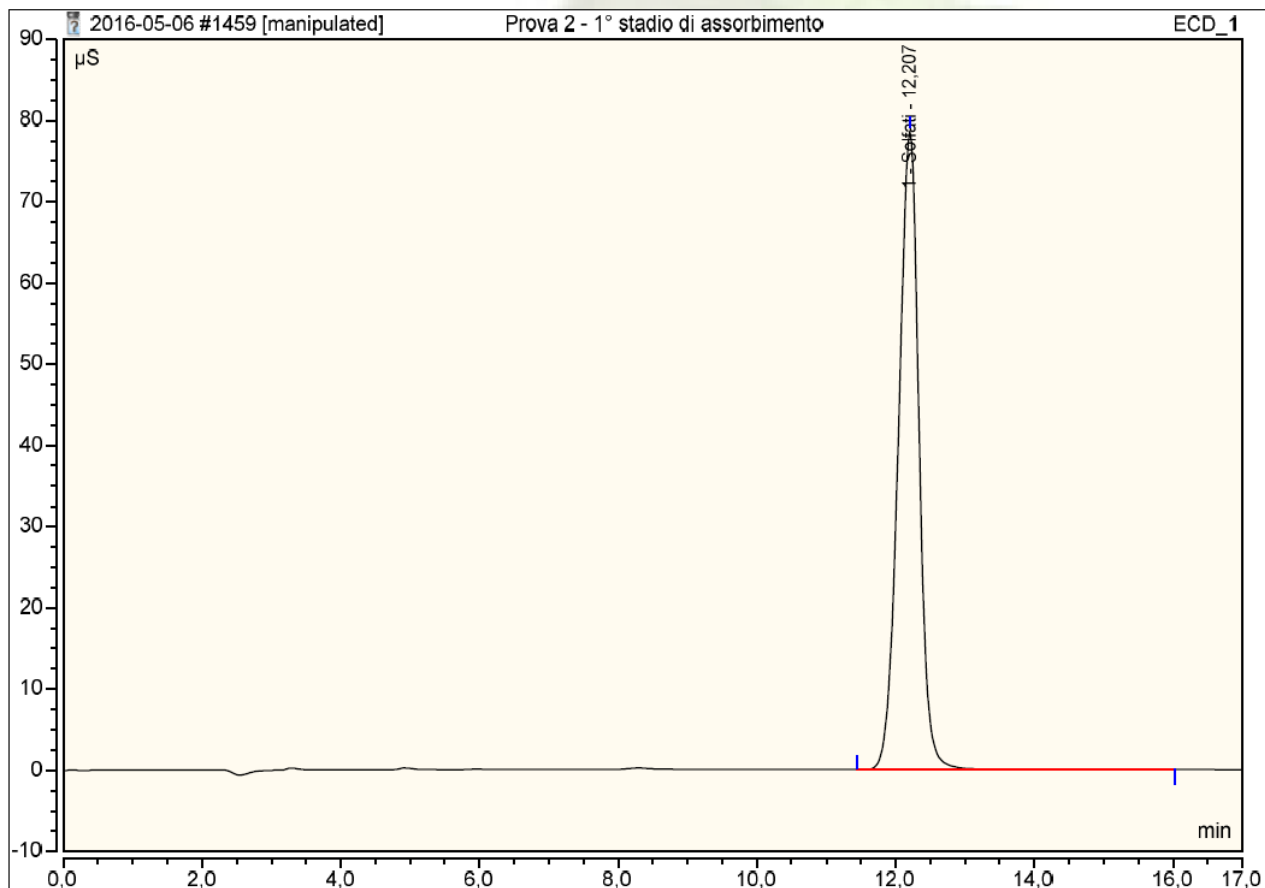
Cromatogrammi n°1 e n°2 della prova sperimentale condotta in laboratorio dove viene simulato il campionamento su un'emissione di vapori di acido solforico concentrato.

Si può notare l'assenza del picco dei solfiti in entrambi i cromatogrammi (n°1 e n° 2)

Prova 2 – 1° stadio di assorbimento (cromatogramma n° 3)

Sample Name:	Prova 2 - 1° stadio di assorbimento	Inj. Vol.:	25,00
Injection Type:	Unknown	Dilution Factor:	1,0000
Program:	Anioni	Operator:	Lab
Inj. Date / Time:	21-mar-2017 / 14:07	Run Time:	17,00

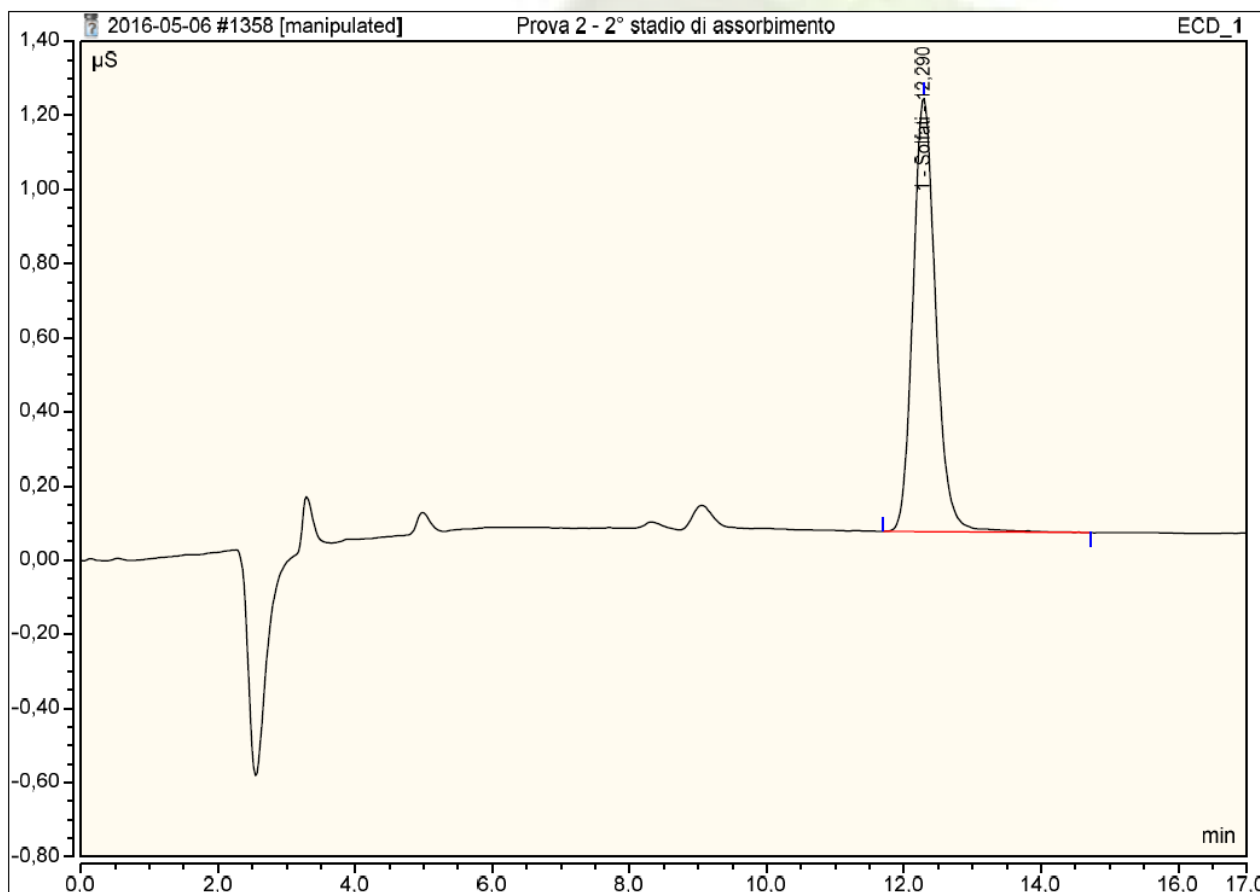
No.	Time min	Peak Name	Peak Type	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Height μS	Amount
1	12,21	Solfati	M	26,870	78,593	188,1870
TOTAL:				26,87	78,59	188,19



Prova 2 – 2° stadio di assorbimento (cromatogramma n° 4)

Sample Name:	Prova 2 - 2° stadio di assorbimento	Inj. Vol.:	25,00
Injection Type:	Unknown	Dilution Factor:	1,0000
Program:	Anioni	Operator:	Lab
Inj. Date / Time:	21-mar-2017 / 15:14	Run Time:	17,00

No.	Time min	Peak Name	Peak Type	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Height μS	Amount
1	12,29	Solfati	M	0,451	1,171	4,3996
TOTAL:				0,45	1,17	4,40



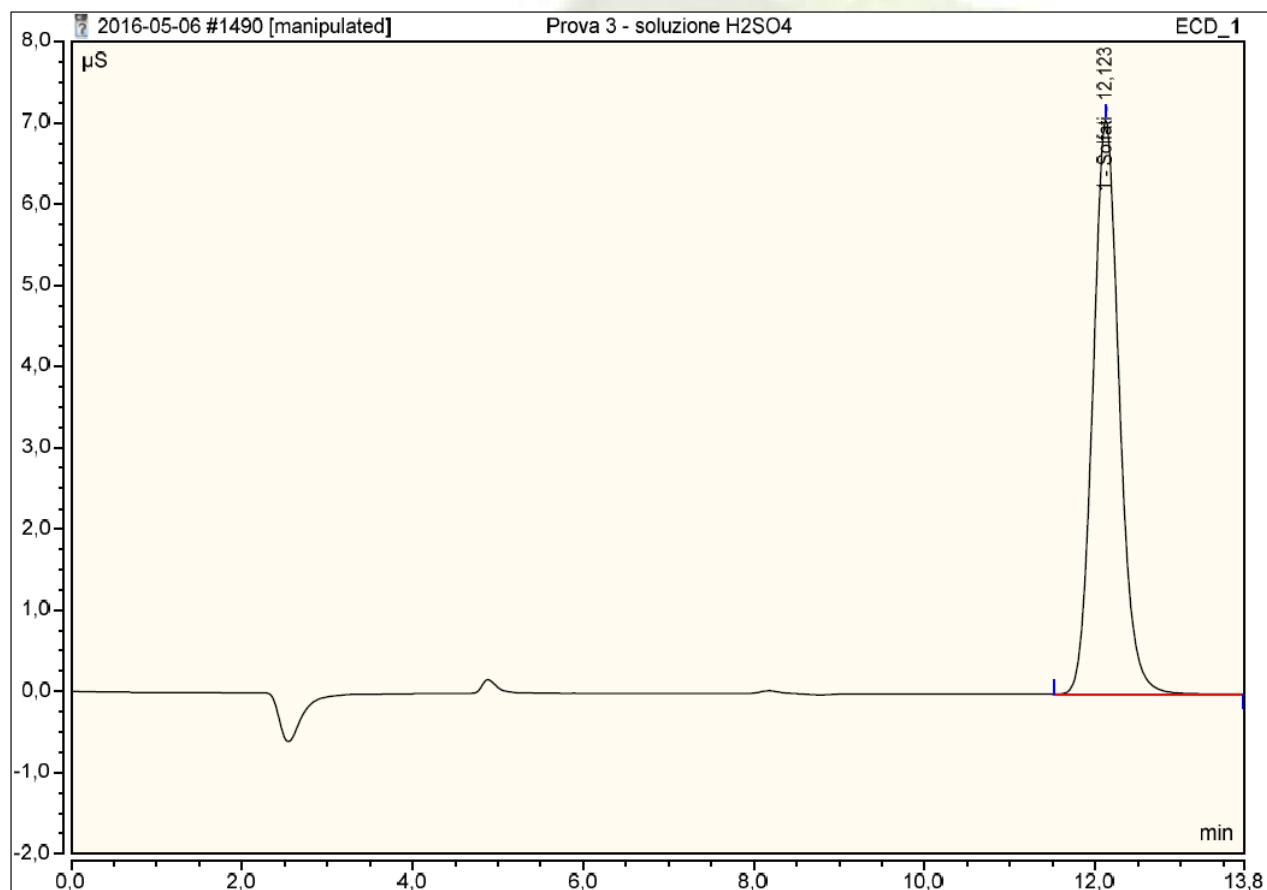
Cromatogrammi n°3 e n°4 della prova condotta dal laboratorio su un camino che convoglia i gas derivanti dalla reazione tra idrossido di sodio e acido solforico per la produzione di PAC.

Si può notare l'assenza del picco dei solfiti in entrambi i cromatogrammi (n°3 e n°4) e la conformità del punto 5.2.1.2.2 della norma UNI EN 1911:2010 (l'efficienza di assorbimento del primo assorbitore deve essere del 95%). Si noti l'analisi quantitativa riportata nel cromatogramma.

Prova 3. Soluzione di acido solforico in acqua demineralizzata (cromatogramma n° 5)

Sample Name:	Prova 3 - soluzione H2SO4	Inj. Vol.:	25,00
Injection Type:	Unknown	Dilution Factor:	1,0000
Program:	Anioni	Operator:	Lab
Inj. Date / Time:	03-apr-2017 / 16:16	Run Time:	13,75

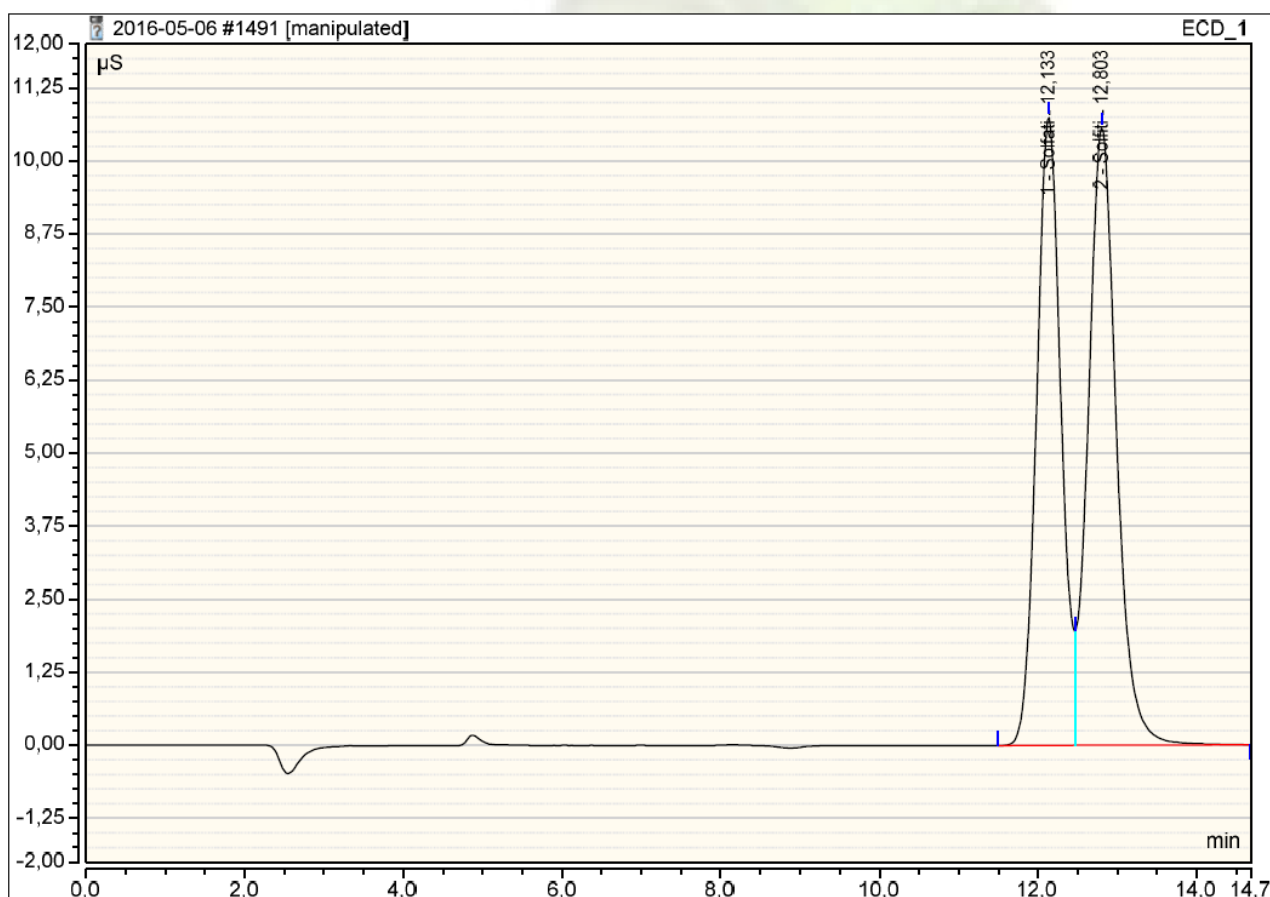
No.	Time min	Peak Name	Peak Type	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Height μS	Amount
1	12,12	Solfati	M	2,533	7,073	23,7491
TOTAL:				2,53	7,07	23,75



Prova 3. Soluzione di acido solforico in acqua demineralizzata con aggiunta di solfito (cromatogramma n° 6)

Sample Name:	Prova 3 - soluzione H2SO4 + solfito di sodio (5l	Inj. Vol.:	25,00
Injection Type:	Unknown	Dilution Factor:	1,0000
Program:	Anioni	Operator:	Lab
Inj. Date / Time:	03-apr-2017 / 16:45	Run Time:	14,69

No.	Time min	Peak Name	Peak Type	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Height μS	Amount
1	12,13	Solfati	M	3,815	10,756	34,9604
2	12,80	Solfiti	M	4,353	10,567	n.a.
TOTAL:				8,17	21,32	34,96



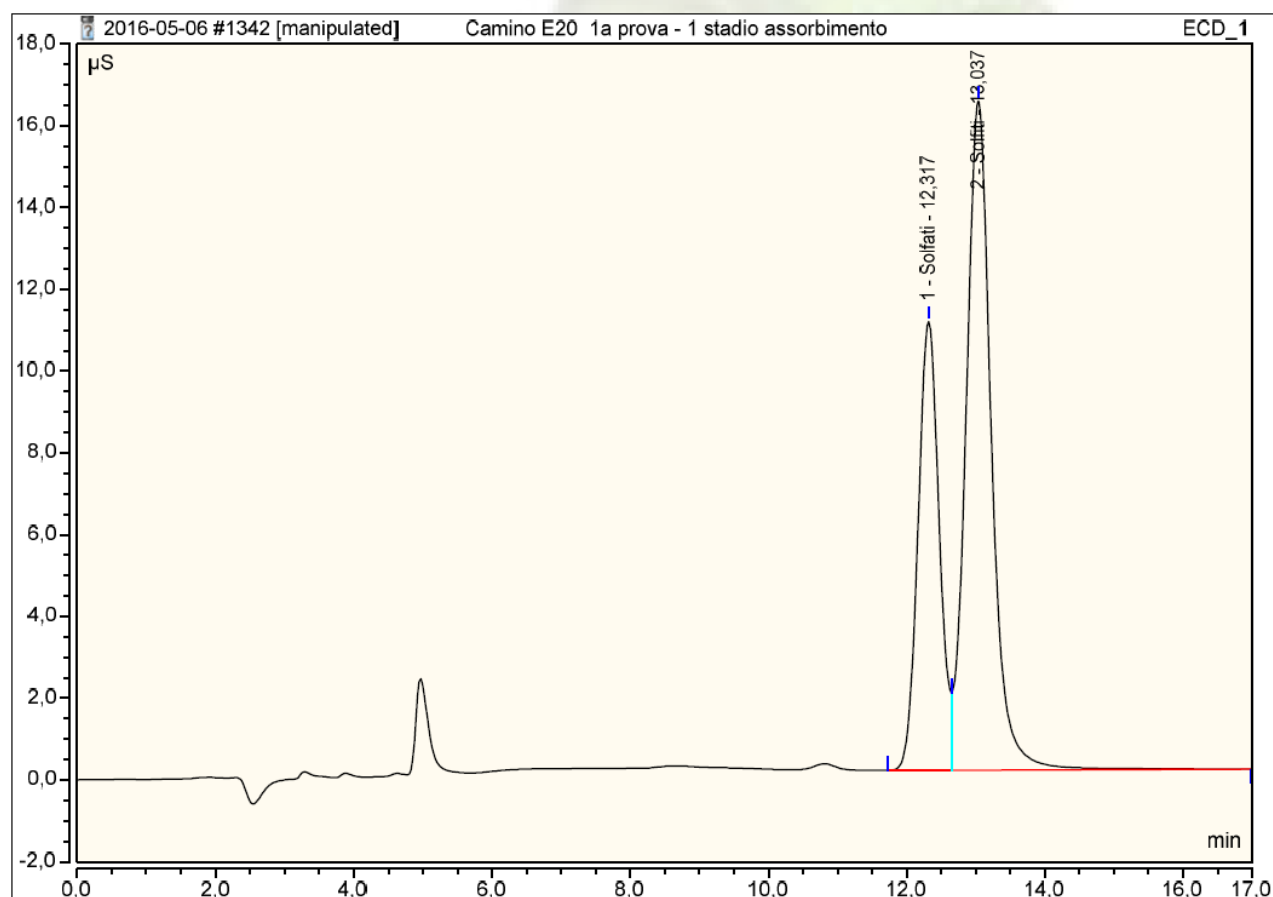
Cromatogrammi n° 5 e n° 6 della prova sperimentale condotta dal laboratorio dove viene effettuata l'aggiunta di solfiti ad una soluzione di di acido solforico in acqua demineralizzata.

La concentrazione iniziale dei SO_4^{2-} di 23,79 mg/l viene incrementata sino ad ottenere un valore di 34,96 mg/l quando viene effettuata l'aggiunta di 50 mg/l di solfito di sodio. Il cromatogramma n°6 presenta il caratteristico profilo che presentano le soluzioni del 1° e del 2° stadio di assorbimento dopo i campionamenti effettuati secondo metotodo UNI EN 1911:2010 su flussi gassosi che presentano SO_2 .

Emissione E 20 – 1° stadio di assorbimento (cromatogramma n° 7)

Sample Name:	Camino E20 1a prova - 1 stadio assorbimento	Inj. Vol.:	25,00
Injection Type:	Unknown	Dilution Factor:	1,0000
Program:	Anioni	Operator:	Lab
Inj. Date / Time:	21-feb-2017 / 15:58	Run Time:	17,00

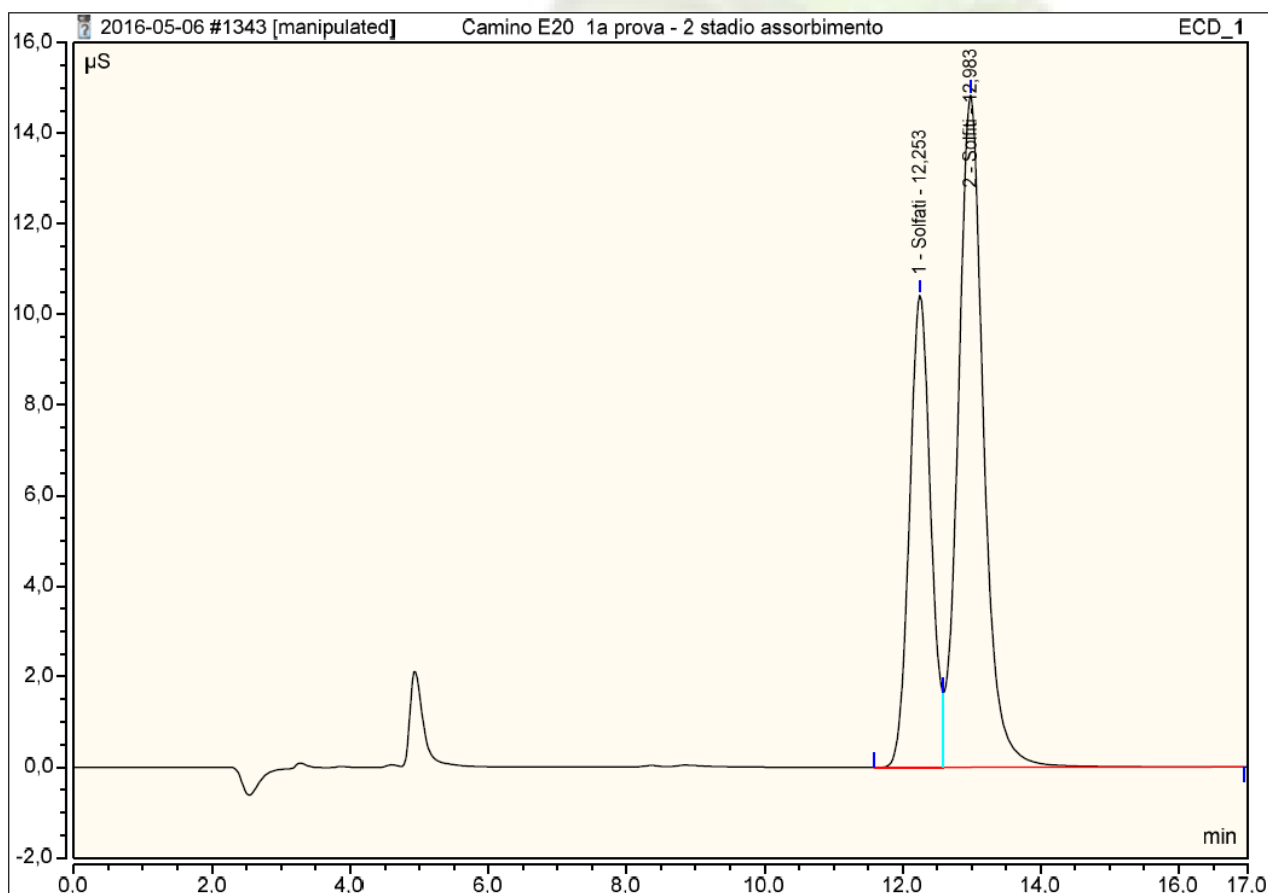
No.	Time min	Peak Name	Peak Type	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Height μS	Amount
1	12,32	Solfati	M	3,885	10,981	35,5619
2	13,04	Solfati	M	6,976	16,357	n.a.
TOTAL:				10,86	27,34	35,56



Emissione E 20 – 2° stadio di assorbimento (cromatogramma n° 8)

Sample Name:	Camino E20 1a prova - 2 stadio assorbimento	Inj. Vol.:	25,00
Injection Type:	Unknown	Dilution Factor:	1,0000
Program:	Anioni	Operator:	Lab
Inj. Date / Time:	21-feb-2017 / 16:28	Run Time:	17,00

No.	Time min	Peak Name	Peak Type	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Height μS	Amount
1	12,25	Solfati	M	3,712	10,430	34,0799
2	12,98	Solfati	M	6,359	14,841	n.a.
TOTAL:				10,07	25,27	34,08



Cromatogrammi n° 7 e n° 8 di un campionamento eseguito sul punto di emissione E 20 della Fluorsid S.p.a.

Si può notare che entrambi i cromatogrammi presentano un profilo molto simile con una concentrazione elevata di SO_3^{2-} in entrambi gli assorbitori (stadi), questo porta ad un errore nella stima dei valori dell' H_2SO_4 inoltre non può essere soddisfatto il punto 5.2.1.2.2 della norma UNI EN 1911:2010.

4. Conclusioni

Dai risultati sperimentali acquisiti si può concludere che impiegando il metodo UNI EN 1911:2010, l' SO_2 nella soluzione assorbente di entrambi gli assorbitori si ossida parzialmente a SO_3^{2-} e successivamente a SO_4^{2-} dando luogo ad un incremento anomalo dei solfati (e di conseguenza della concentrazione finale di H_2SO_4).

Posto che il suddetto metodo al punto 5.2.1.2.2. prevede la necessità di un'efficienza di assorbimento minimo del 95% nel primo assorbitore, nelle condizioni di operatività presenti nei camini solforici E 20 ed E 30 della Fluorsid S.p.a., non è possibile rispettare la prescrizione prevista dal metodo stesso (cromatogrammi n° 3,4,7,8 si vedano didascalie). Il laboratorio Eurolab S.r.l., avendo intrapreso l'iter di accreditamento per il metodo UNI EN 1911:2010 con estensione al parametro H_2SO_4 ha presentato questo studio sperimentale al fine di dimostrare l'impossibilità di validazione del metodo per i camini con elevata presenza di SO_2 come interferente che rende il metodo non accreditabile alle suddette condizioni.

Le nostre conclusioni trovano altresì riscontro in letteratura, come riportato nel capitolo *Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide* paragrafo 7.3 *Analysis of Acid-Plant Gas Streams* tratto dall'Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry edita da Wiley ed allegato alla presente relazione.

Si conclude che il metodo EPA 8 1999 non presentando le difficoltà del metodo UNI EN 1911:2010 risulta essere, secondo il laboratorio, il metodo più appropriato per la determinazione dell' H_2SO_4 nei camini che presentano concentrazioni rilevanti di SO_2 (camini solforici E 20 ed E 30 della Fluorsid S.p.a.).

Le criticità del metodo UNI EN 1911:2010 vengono riassunte nella tabella di seguito riportata.

Tabella 2. Confronto sinottico delle metodiche UNI EN 1911:2010 e EPA 8 1999

	Metodo AIA-PMC		Metodo alternativo proposto	
Parametro	Metodo	Tecnica analitica	Metodo	Tecnica analitica
H₂SO₄	UNI EN 1911:2010	Campionamento emissione su supporto acqua demineralizzata e successiva determinazione dei solfati a mezzo di cromatografia ionica.	EPA 8 1999	Campionamento emissione su supporto isopropanolo e successiva determinazione dei solfati con metodo di Thorin (titolazione)
Specificità per H₂SO₄	NO		SI	
Interferente SO₂	SI		NO	
Efficienza di assorbimento	NO (a causa dell'ossidazione dell'SO ₂)		SI	

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

Arsenic. The sample is first subjected to reducing conditions to convert arsenic to arsine. The latter is then driven off by heating and absorbed in pyridine containing silver diethylthiocarbamate. The concentration of the resulting red complex can be determined by measuring its absorbance. Other techniques include the coulometric method of GUTZEIT and a gravimetric method in which all the arsenic present is reduced to arsenic trichloride, which can be distilled off and determined as sulfide.

Sulfur Dioxide. Dissolved sulfur dioxide is determined iodometrically (\rightarrow Sulfur Dioxide, Chap. 10.).

Nitrogen Oxides and Nitric Acid. Dissolved nitrogen oxides can be measured by titration with permanganate. Alternatively, the sample may be treated with 1-naphthylamine and sulfanilic acid to convert the nitrogen oxides to an azo dye, which is then determined photometrically. Nitric acid and nitrosylsulfuric acid form a colored species upon addition of brucine, and this can also be determined photometrically.

Chlorides and Fluorides. Chloride is determined gravimetrically by precipitation with silver nitrate. Fluoride can be measured by etching according to the Spielhaczeck method.

A wide range of sulfuric acid impurities is now determined on the basis of physical methods; e.g.:

- Mercury, selenium, and arsenic by flameless atomic absorption spectrometry
- Iron, nickel, chromium, zinc, cadmium, lead, copper, vanadium, aluminum, sodium, and potassium by atomic emission spectrography (with inductively coupled plasma) or atomic absorption spectrometry

7.3. Analysis of Acid-Plant Gas Streams

The sulfur dioxide content of contact and tail gases is established by one of the methods described in \rightarrow Sulfur Dioxide, Chap. 10..

When determining the sulfur trioxide content of sulfuric acid-plant tail gases it is important to bear in mind that residual sulfur dioxide is easily oxidized, which can lead to unrealistically high

readings. The following methods give satisfactory results.

The gas sample in question is passed through an aqueous solution of hydrogen peroxide and the resulting sulfuric acid is determined by titration or gravimetric analysis (see above). The fraction of this acid derived from sulfur dioxide is determined by measuring the sulfur dioxide concentration of a second sample and calculating the sulfuric acid equivalent. This is subtracted from the result of the first determination to leave the amount of sulfuric acid due to sulfur trioxide alone.

Alternatively, the gas can be passed through an isopropyl alcohol solution, which absorbs sulfur trioxide without oxidizing sulfur dioxide. The resulting sulfuric acid then is titrated against barium chloride solution using thorin as an indicator [160,161].

$\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ mists entrained in tail gas are separated in special filters and determined by measurement of the trapped acid. Particle spectra of $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ mists are determined by means of cascade impactors [162].

8. Sulfur Trioxide

8.1. Properties

Physical Properties. Sulfur trioxide [7446-11-9], SO_3 , $M_T 80.06$, is the anhydride of sulfuric acid. It is known in all three states of matter. In the gaseous and liquid phases, an equilibrium exists between the monomer, SO_3 , and the annular trimer, S_3O_9 . This equilibrium is shifted towards S_3O_9 at low temperature. In the presence of slight traces of moisture (ca. 100 ppm H_2O), liquid sulfur trioxide (below ca. 27°C) and solid sulfur trioxide are transformed into solid polymers, which form asbestos-like, felted crystalline needles. These consist of β - SO_3 and α - SO_3 , which are thought to correspond to long SO_3 chains with water saturation at the chain ends—the so-called polysulfuric acids, $\text{HO}(\text{SO}_2\text{O})_x\text{H}$ [163].

Information regarding the physical properties of sulfur trioxide is tabulated in various works [16, 164–166]. The available data originate from different measurements made over the course of the past 60 years, and they are not always mutually consistent, in part because it is extremely