

Si trasmette, a integrazione della e-mail del 26 settembre 2017, l'esito visita ispettiva ordinaria ai sensi dell'articolo 29-decies del D.Lgs 152/2006 e s.m.i in data 4/5/6 Luglio 2017. Valutazione frequenza di monitoraggio SME.

Saluti

Da: Pec Ambiente Fluorsid [mailto:ambiente@pec.fluorsid.com]

Inviato: martedì 26 settembre 2017 13:41

A: 'dipartimento.ca@pec.arpa.sardegna.it';

'aia@pec.minambiente.it'; 'dgsta@pec.minambiente.it';

'protocollo.ispra@ispra.legalmail.it'; 'dts@pec.arpa.sardegna.it'

Oggetto: Decreto autorizzativo GAB-DEC-2011-0000233 del 12/11/2011 e s.m.i per l'esercizio dell'impianto chimico della società FLUORSID SPA sito in Assemini (CA). . Nota di riscontro Gestore -Protocollo n. ASQ_192 del 26/09/2017

Si trasmette nota in oggetto.

Protocollo numero: ASQ_192 del 26/09/2017

Oggetto: Decreto autorizzativo GAB-DEC-2011-0000233 del 12/11/2011 e s.m.i per l'esercizio dell'impianto chimico della società FLUORSID SPA sito in Assemini (CA). NOTA PROT. GEN. n. 38353 del 28/07/2017 avente ad oggetto "esito visita ispettiva ordinaria effettuata ai sensi dell'art. 29-decies del D.Lgs. 152/2006 e s.m.i in data 04-05-06 luglio 2017. Comunicazione condizioni. Nota di riscontro Gestore



Relazione

IDENTIFICATION CODE
Relazione RC 10 09 17

TEAM NAME:

SHEET	1/7	ISSUE	01
-------	-----	-------	----

a FluorsidGroup Company

**Riferimento: Decreto Autorizzativo GAB-DEC-2011-0000233 del
12/11/2011**
**Oggetto: Esito visita ispettiva ordinaria ai sensi dell'articolo 29-decies
del D.Lgs 152/2006 e s.m.i. in data 4/5/6 Luglio 2017. Valutazione
frequenza di monitoraggio SME**

18 Settembre 2017

This document is property of FLUORSID SpA and it shall neither be reproduced, copied, disclosed to others, nor used for any purpose other than that for which is specifically furnished without the prior written consent of FLUORSID SpA

0		18/09/2017			
ISSUE	DESCRIPTION	DATE	PRE'D	CHE'D	APP'D

1. Allegati

- A: simulazione conversione Topsoe VK69
- B: Pegasys FLUORSID 1 2014
- C: Pegasys FLUORSID 2 2014
- D: Fluorsid Case Study
- E: Fluorsid Pegasys Report Jan2016
- F: Foglio Excel "Dati SME.xlsx"

2. Premessa

In data 6 luglio 2017 si è conclusa la visita ispettiva ordinaria ai sensi dell'articolo 29-decies del D.Lgs 152/2006 e s.m.i. effettuata congiuntamente da ISPRA e ARPAS Durante l'ispezione del giorno 4, il GI ha avuto evidenza che lo SME installato per il monitoraggio dei camini E20 ed E30 relativi alle emissioni convogliate della fase 2 – produzione acido solforico- effettua alternativamente le operazioni di misura sui due camini dedicando a ciascuna elaborazione un tempo di 300 secondi. Conclusi i 300 secondi di acquisizione, elaborazione e validazione dei dati, un tempo di 30 secondi è dedicato per il lavaggio della linea. Dopodiché il sistema si aggancia al secondo camino dedicando anche per esso lo stesso tempo di analisi dedicato al primo. Il ciclo, così descritto si ripete indefinitamente. Scopo di questa documentazione tecnica è fornire adeguato supporto sulla valutazione della frequenza di campionamento adottata per il monitoraggio in continuo dei due impianti in esercizio.

3. Tecnologia adottata e conversione

La Fluorsid esercisce 2 impianti di produzione di acido solforico da zolfo liquido, facenti parte della Fase 2, che adoperano, allo scopo di realizzare i target di conversione richiesti, le migliori tecniche disponibili. Entrambi gli impianti sono stati progettati da una delle migliori società fornitrici di tecnologia per gli impianti di acido solforico – MECS Monsanto Enviro Chem Systems-. Per quanto riguarda la capacità produttiva di acido solforico, la resa di conversione e quindi il conseguente impatto ambientale gli **impianti sono identici**. Unica differenza, non sostanziale dal punto di vista squisitamente emissivo, riguarda il sistema di recupero del calore derivante dalle reazioni esotermiche di produzione dell'acido solforico. Il secondo impianto ha infatti un'efficienza di conversione del calore del 95% contro il 70% del primo.

Entrambi gli impianti sono stati disegnati secondo il processo a **doppio contatto e doppio assorbimento**. L'applicazione di questa tecnica rappresenta, secondo le Brevi di appartenenza - Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers - la migliore scelta disponibile per quanto riguarda l'impatto ambientale. A tal proposito la MECS ha emesso un case study sugli impianti Fluorsid (vedi allegato D). La tabella 4.24 Cap. 4.5 del bref di riferimento, qui di sotto riportata, illustra come le conversioni che si possono ottenere facendo uso di questa tecnica negli impianti nuovi che prevedono la combustione di zolfo siano comprese tra il 99,9%¹ e il 99,92% il che si traduce con valori di emissione di SO₂ nel camino di coda che vanno dai 30 mg/Nm³ ai 340 mg/Nm³ (limite medio orario consentita 680 mg/Nm³). Un'altra BAT rispettata per entrambi gli impianti è l'utilizzo dei catalizzatori al cesio per l'ultimo strato di conversione –il quarto strato- .

Il primo impianto infatti adotta il catalizzatore VK69 della Topsoe

<https://www.topsoe.com/products/vk69> che promette di dimezzare le emissioni del 50% rispetto a quello che si otterrebbe mediante l'utilizzo di un classico catalizzatore al pentossido di vanadio ossidato al potassio². Installazione simile è quella presente nel secondo impianto di acido solforico che ha

¹ Questo valore si raggiunge solo mediante l'utilizzo di uno scrubber di coda (non è il caso Fluorsid)

² Vedasi allegato A: A-simulazione conversione Topsoe VK69

installato nel quarto strato il catalizzatore al cesio SCX2000 della MECS³

<http://www.mecsglobal.com/Super%20Cesium%20Catalyst%20June%2007.pdf>.

Mediante la combinazione del processo a doppio contatto e doppio assorbimento con l'ultimo step di conversione garantito dal catalizzatore al cesio, effettivamente si raggiungono emissioni intorno ai 300-400 mg/Nm³- circa il 60% del limite di 680 mg/Nm³ autorizzato in AIA.

Conversion process type		Daily averages	
		Conversion rate ^x	SO ₂ in mg/Nm ³ ^{xx}
Sulphur burning, double contact/double absorption	Existing installations	99.8 – 99.92 %	30 – 680
	New installations	99.9 – 99.92 %	30 – 340
Other double contact/double absorption plants		99.7 – 99.92 %	200 – 680
Single contact/single absorption			100 – 450
Other			15 – 170

^x these conversion rates relate to the conversion including the absorption tower, they do not include the effect of tail gas scrubbing

^{xx} these levels might include the effect of tail gas scrubbing

Table 4.24: Conversion rates and SO₂ emission levels associated with BAT

Per validare questi scenari emissivi, Fluorsid, nel giugno 2014, dopo la partenza del secondo impianto, ha chiesto supporto alla MECS per la misurazione precisa delle rese di conversione di entrambi gli impianti in esercizio. La metodologia di campionamento e misura fa uso dello strumento PegasysTM, ormai considerato uno standard nella misura delle rese di conversione degli impianti di acido solforico. I risultati dei campionamenti, così come la descrizione degli impianti e del loro stato di marcia sono presentati nei rapporti finali di cui negli allegati B e C.

Tali documenti attestano che le conversioni totali degli impianti sono risultate essere del 99,92% per il primo e 99,87% per il secondo, in totale conformità con le indicazioni di conversione espresse nelle BAT sopra indicate e con le assunzioni di Topsoe.

Dopo due anni circa, nel gennaio 2016, Fluorsid ha richiesto un'ulteriore analisi per verificare il decadimento della conversione man mano che ci si avvicinava alla fermata generale dell'impianto per operare la vagliatura del catalizzatore. Per la validazione del dato e per dimostrare la stabilità del processo, questa volta sono state eseguite due analisi per ogni camino a distanza di 2 ore circa l'una dall'altra.

I risultati di cui in allegato E mostrano la stabilità di entrambi gli impianti espressa come capacità degli stessi di effettuare un preciso controllo di alcuni parametri di processo fra i quali le temperature di reazione e quindi il mantenimento nel tempo di una conversione stabile. L'allegato E mostra e dimostra come al mantenimento di tali temperature corrisponda una resa di conversione di entrambi gli impianti che risulta essere direttamente ad esse correlabile – l'appendice C dell'allegato E infatti evidenzia come i valori calcolati dal Pegasys, sulla base di alcuni parametri di processo, siano in linea con i risultati ottenuti mediante campionamento e analisi chimica-. I risultati dei campionamenti di gennaio 2016

³ Per motivi di garanzia sulle prestazioni, non è stato possibile, in prima fase, installare un catalizzatore che non fosse prodotto dal proprietario della tecnologia dell'impianto.

mostrano rese di conversione pari a 99,92% per il primo impianto e 99,86% per il secondo impianto. Tali risultati sono perfettamente in linea, ancora una volta con quelli delle BAT, ma anche con quelli misurati nella campagna di monitoraggio del 2014.

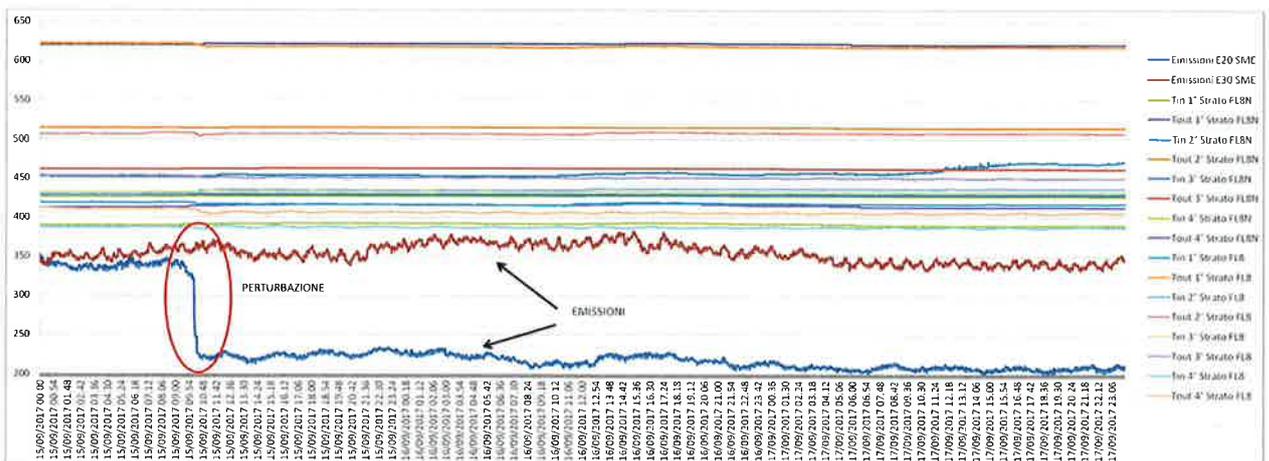
4. Valutazioni sulla continuità della misura

Le valutazioni sulla alternanza della misura in continuo effettuata dallo SME (300 secondi per ogni camino+30 secondi di lavaggio) verranno eseguite analizzando una serie di dati estrapolati come dati grezzi sia dal DCS che direttamente dal datalogger dello SME. In particolare è stato preso come intervallo temporale di riferimento il periodo di 72 ore dei giorni 15, 16 e 17 Settembre 2017. I dati sono campionati ogni minuto per cui il set totale di misure è di $24 \cdot 60 \cdot 3 = 4320$ dati grezzi.

Si analizzerà per prima la **condizione di stazionarietà** (nessuna perturbazione esterna). Sarà evidenziato che in tali condizioni il processo ha una stabilità tale che due misure continue della durata di 300 secondi intervallate da un periodo di 330 secondi (tempo di campionamento del secondo camino + tempo di lavaggio) forniscono valori con una minima deviazione.

Successivamente si analizzerà il comportamento in regime **non stazionario** mediante analisi dei dati risultanti da una perturbazione voluta del sistema.

Il grafico seguente mette in evidenza la stabilità di tutti i parametri di processo -prima della perturbazione - la perturbazione e il transitorio per la ripresa del regime stazionario.



4.1. Analisi della marcia a regime degli impianti (condizione stazionaria)

La descrizione della tecnologia adottata per la realizzazione di entrambi gli impianti, gli esiti delle misurazioni effettuate, l'approccio utilizzato da MECS, nonché l'analisi svolta al punto 3 mettono in evidenza come esista una correlazione tra efficienza di conversione - e quindi andamento delle emissioni - e stabilità dei parametri di processo.

In questo paragrafo si intende dimostrare che i parametri di processo di entrambi gli impianti si mantengono stabili nel tempo, così come si mantiene stabile nel tempo la misura rilevata dallo SME, sebbene quest'ultima sia attribuibile al singolo impianto solo per un tempo di 300 sec ogni 630 sec (5 minuti di scansione seguiti da 30 sec di lavaggio linea).

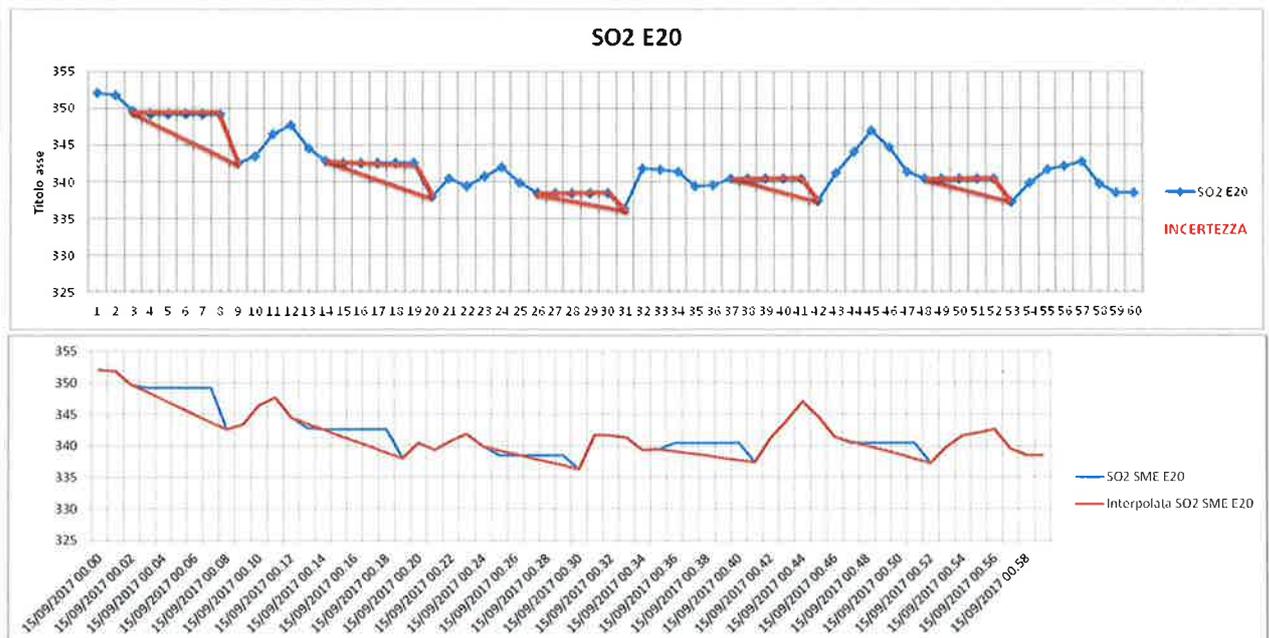
L'informazione sul profilo emissivo di ogni singolo camino è quindi rappresentata da una funzione che, in condizioni di regime stazionario, è pressoché stabile. L'approccio utilizzato per dimostrare che l'intervallo di incertezza della misura riportata dallo SME rispetto alla media oraria è non significativo è quello di determinare, mediante interpolazione dei dati, la funzione che meglio approssima la misura nell'intervallo di tempo nel quale la misura non è attiva sul camino in questione. Tale funzione (simulata da interpolazione) rappresenterà quindi la migliore

approssimazione di una lettura in continuo, per tutto l'intervallo di tempo preso in considerazione (un ora). La funzione restituita dallo SME verrà integrata in un ora, così come la funzione di interpolazione. Verrà calcolato inoltre l'errore relativo dei due risultati considerando l'integrale della funzione di interpolazione come grandezza esatta. Il set di dati a cui si fa riferimento è quello contenuto in allegato F.

Per la valutazione dell'errore commesso in condizioni di regime stazionario verrà valutato l'intervallo tra le 00.00 e 01.00 del 15/09/2017.

Analizzando l'errore relativo che si ottiene dalla interpolazione del grafico delle emissioni del camino E20 nella parte "buia" (intervallo temporale nel quale lo SME è impegnato per la elaborazione dei dati dell'altro camino) e durante la quale l'ultimo valore acquisito viene congelato e ritenuto valido, si nota che l'errore che si commette è dello 0,2% della misura (vedi calcolo nel foglio "calcolo errore" nel file excel in allegato F).

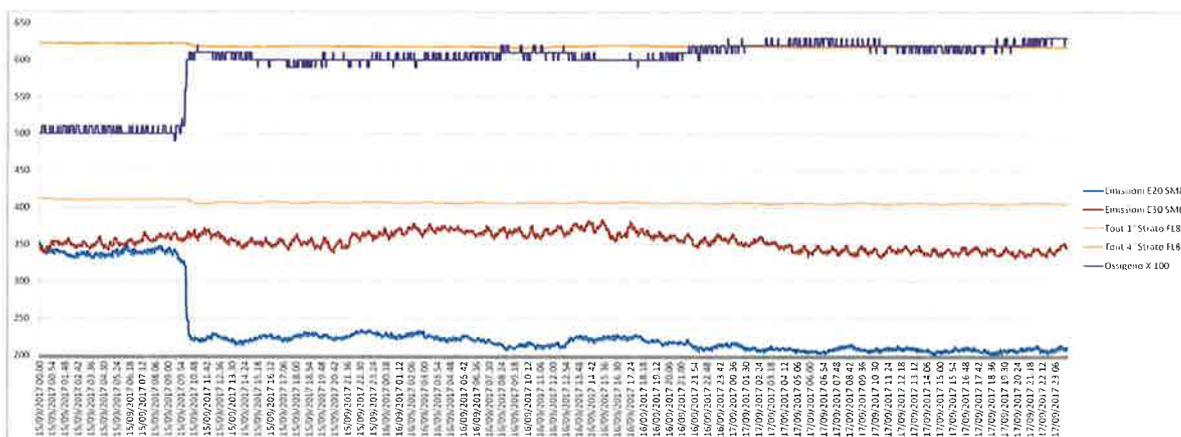
Segue una rappresentazione grafica dell'errore commesso nella prima ora dell'analisi.



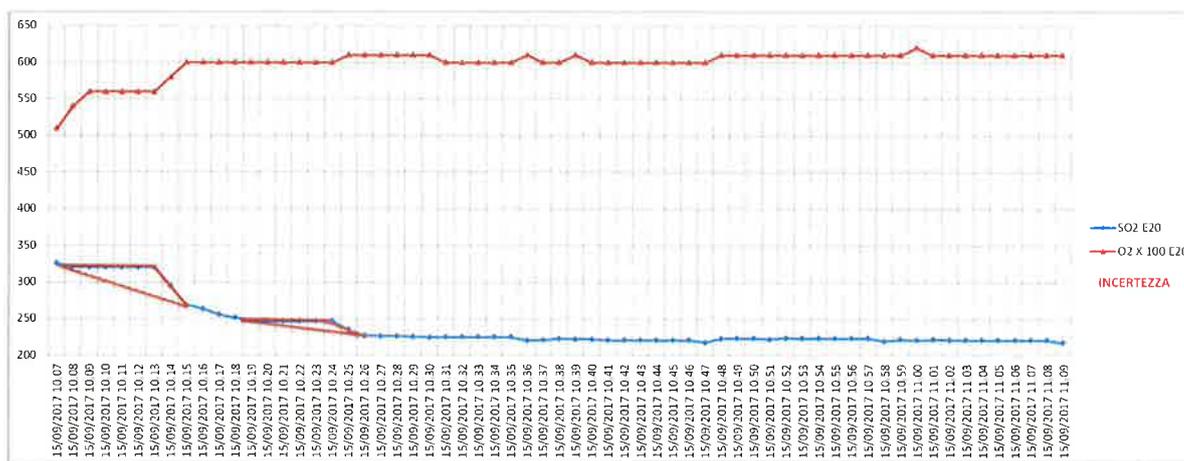
Si ritiene che, in condizioni stazionarie, questo tipo di errore non pregiudichi in alcuna maniera la continuità della misura.

4.2. Analisi della marcia in condizioni di regime non stazionario

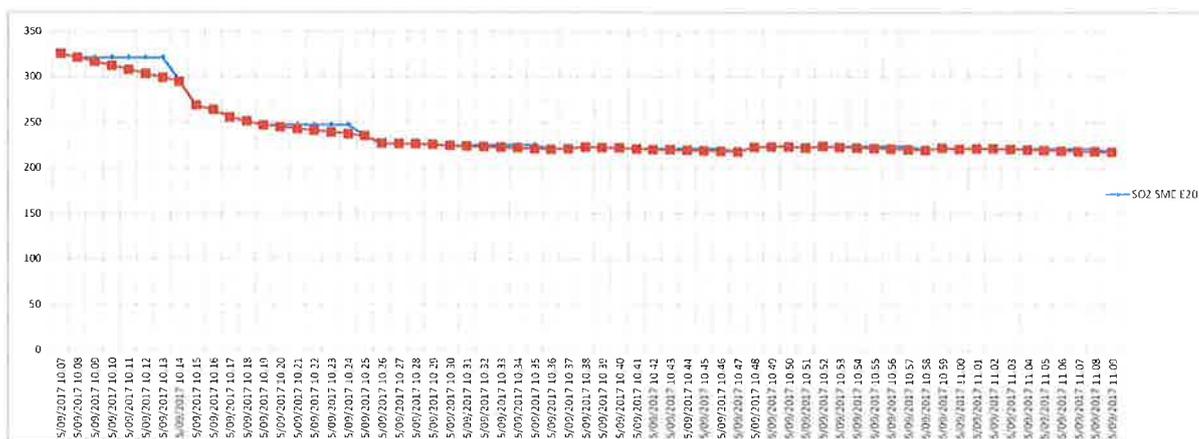
Per determinare l'influenza dell'errore commesso in condizioni di regime non stazionario si è voluto perturbare il sistema utilizzando la tecnica dello "step testing". Tale tecnica consiste nel turbare volutamente il sistema mediante una variazione "a gradino" di una variabile che si ritiene possa avere un riflesso importante sulla misura che si intende osservare. In questo caso, come variabile manipolata si è utilizzata la percentuale di ossigeno nello stream di SO₂ prodotto dalla combustione dello zolfo. Il grafico seguente mette in evidenza come, alle ore 10.13 circa del 15/09/2017 l'ossigeno al camino, per effetto di un aumento del rapporto tra aria di combustione e zolfo, passa dal valore del 5% al valore del 6%. Contemporaneamente anche il valore dell'SO₂ al camino passa da un valore medio di circa 330 mg/Nm³ a circa 220 mg/Nm³. La riduzione delle emissioni di SO₂ è sensata a causa della maggiore conversione catalitica dovuta alla maggiore concentrazione di ossigeno.



L' importante risultato valutato durante questa fase è il seguente:
Sebbene sia stata eseguita una brusca variazione a gradino di una importante variabile di processo (ossigeno variato dal 5 al 6%) lo SME ha riconosciuto questa perturbazione in maniera pressoché lineare. Qui di seguito è riportato il dettaglio delle misure di SO₂ e di Ossigeno sul camino E20 con indicazione dell'intervallo di incertezza.



Per la valutazione della magnitudo di tale incertezza, nel file in allegato F – foglio “Calc. incertezza unsteady state”- la risposta dello SME nella zone “buie” per il camino E20 viene interpolata linearmente tra i due valori adiacenti alle zone “buie”. Si veda grafico sottostante:



This document is property of FLUORSID SpA and it shall neither be reproduced, copied, disclosed to others, nor used for any purpose other than that for which is specifically furnished without the prior written consent of FLUORSID SpA

Viene calcolato l'integrale della funzione misurata dallo SME nell'intervallo indicato: dalle 10.07 alle 11.09 e confrontato con lo stesso integrale della funzione interpolata.
I risultati mostrano che, secondo il valore misurato dallo SME, in un ora sono stati emessi 251,85 mg di SO₂ per Nm³, mentre secondo la funzione di interpolazione – che interpreta la zona “buia” della misura dello SME come una funzione lineare – l'emissione totale in un ora è stata di 249,58 mg.
L'errore relativo sulla media oraria, per opera della zona buia dello SME è quindi inferiore all'1%.
Si ritiene quindi, anche in questo caso, che questo tipo di errore non pregiudichi in alcuna maniera la continuità della misura.

5. Conclusioni

La tecnologia scelta per l'implementazione di entrambi gli impianti di produzione Fluorsid è tale che i limiti di legge per il quadro emissivo vengono ampiamente rispettati.
Le due analisi svolte – condizione stazionaria e condizione non stazionaria – hanno restituito un livello di confidenza, sulla veridicità del dato elaborato dallo SME, tale che l'errore che si commette utilizzando la modalità di campionamento in discussione sia inferiore all'errore strumentale.
Si conclude quindi, sulla base di queste considerazioni, che l'effetto della finestra temporale della “zona buia” non comprometta in alcun modo il monitoraggio in continuo.

