

COMMITTENTE:
Yara Italia S.p.A.
Stabilimento di Ravenna
Via Baiona, 107/111
48100 Ravenna (RA)

Oggetto:
Verifica dell'Indice di accuratezza Relativo (IAR)
Decreto Legislativo 152/2006 Parte V Allegato VI Paragrafo 4,
Disciplina dei metodi di controllo delle emissioni in atmosfera dagli
impianti industriali.

presso :

Impianto UHDE 4
Emissione E41-C1

Redatto da	Verificato da	Approvato e Autorizzato da	N. studio	Data di emissione o verifica
P.I. F. Ferri	Dr. Ivan Fagiolino	Dr. Ivan Fagiolino	2112121	21/09/2020

INDICE

1. PREMESSA.....	3
2. RFERIMENTI NORMATIVI	3
3. METODI E STRUMENTAZIONE UTILIZZATA.....	6
3.1 Metodi utilizzati.....	6
3.1.1 Ossidi di azoto (NO_x Come NO_2), mediante UNI EN 14792 2017	6
3.1.2 Protossido di azoto (N_2O), mediante UNI EN 21258 2010	7
3.1.3 Ammoniaca (NH_3), mediante EPA CTM 27 1997.....	7
3.1.4 Ossigeno (O_2), mediante UNI EN 14789:2017.....	7
3.1.5 Temperatura, Pressione fumi, Portata fumi normalizzata secca, UNI EN ISO 16911-1:2013..	8
3.2 Strumentazione utilizzata.....	9
3.2.1 Analizzatore combinato.....	9
3.2.2 Micromanometro differenziale e tubo di Darcy.....	10
4. RISULTATI IAR	11
5. ALLEGATI	13

1. PREMESSA

La presente relazione descrive le procedure per la verifica dell'Indice di Accuratezza Relativa (IAR) eseguite in data 10/08/2021 presso l'impianto UHDE 4 dello Stabilimento di Ravenna, punto emissivo E41-C1 gestito dalla Committente.

Tutte le operazioni svolte sono state eseguite secondo quanto descritto dal Decreto Legislativo 152/2006 Parte V, Allegato VI, Paragrafo 4.

2. RIFERIMENTI NORMATIVI

Il Decreto Legislativo 152/2006 Parte V, Allegato VI, Paragrafo 4 enuncia che la verifica di accuratezza di una misura si effettua confrontando le misure rilevate dal sistema in esame (AMS) con le misure rilevate, nello stesso punto o nella stessa zona di campionamento, da un altro sistema di misura assunto come riferimento (SRM).

L'accordo tra i due sistemi si valuta effettuando almeno tre misure di confronto e calcolando, in base a queste, l'Indice di Accuratezza Relativa (IAR).

Per eseguire il calcolo è necessario determinare i valori assoluti (x_i) delle differenze delle concentrazioni misurate dai due sistemi correlandoli con il numero di prove effettuate (N) applicando la seguente formula:

$$IAR = 100 \left[1 - \frac{(M + I_c)}{Mr} \right]$$

Dove:

- ♦ M è la media aritmetica degli N valori x_i
- ♦ Mr è la media dei valori delle concentrazioni rilevate dal sistema di riferimento
- ♦ I_c è il valore assoluto dell'intervallo di confidenza calcolato per la media degli N valori x_i

Per calcolare Ic si applica la seguente formula:

$$Ic = Tn \frac{S}{\sqrt{N}}$$

Dove:

- ♦ N è il numero delle misure effettuate
- ♦ S è la deviazione standard dei valori x_i
- ♦ Tn è la variabile casuale t di *Student* calcolata per un livello di fiducia del 95% e per n gradi di libertà pari a $(N-1)$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - M)^2}{N - 1}}$$

Dove:

- ♦ M è la media aritmetica degli N valori x_i
- ♦ N è il numero delle misure effettuate
- ♦ X_i è il valore misurato

I valori di T_n sono riportati nella tabella seguente (Tabella 1)

Tabella 1 – Valori di T_n in funzione di N

N	T_n
3	4,303
4	3,182
5	2,776
6	2,571
7	2,447
8	2,365
9	2,306
10	2,262
11	2,229
12	2,201
13	2,179
14	2,160
15	2,145
16	2,131

La correttezza delle operazioni di misura è verificata se l'Indice di Accuratezza Relativo (IAR) delle due misure è superiore all'80%.

3. METODI E STRUMENTAZIONE UTILIZZATA

Le misure si sono svolte nei tempi indicati nella Tabella 2, utilizzando metodiche specifiche e strumentazione adatta allo scopo dell'indagine.

Tabella 2 – Punto e parametri dell'indagine

<i>Punto Emissione</i>	<i>Parametro</i>	<i>Data</i>	<i>Ora inizio</i>	<i>Ora fine</i>
UHDE4 E41-C1	Ossidi di azoto NO _x (espressi come NO ₂)	10/08/2021	08:00	13:00
	Protossido di azoto (N ₂ O)	10/08/2021	08:00	13:00
	Ammoniaca (NH ₃)	10/08/2021	08:00	13:00
	Ossigeno (O ₂)	10/08/2021	08:00	13:00
	Portata fumi normalizzata secca	10/08/2021	08:00	13:00

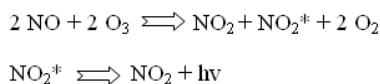
I dati utilizzati sono riferiti all'orario indicato nell' AMS.

3.1 Metodi utilizzati

3.1.1 Ossidi di azoto (NO_x Come NO₂), mediante UNI EN 14792 2017

La norma descrive sia il metodo per determinare gli ossidi di azoto mediante chemiluminescenza, sia il campionamento e il sistema di condizionamento del gas. La norma è il metodo di riferimento normalizzato (SRM) per il monitoraggio periodico e per la taratura o controllo dei sistemi di misurazione automatici (AMS) permanentemente installato in un camino, per scopi regolamentari o altro.

Il principio della chemiluminescenza per la misura dell'ossido di azoto si basa sulla reazione fra quest'ultimo e l'ozono, prodotto all'interno dello strumento, che produce una luminescenza misurabile e proporzionale alla concentrazione di NO, come appare dalla seguente reazione chimica:



Per la determinazione del biossido di azoto si provvede alla riduzione quantitativa mediante apposito catalizzatore e successiva determinazione del monossido totale (quello originario più quello ridotto dal biossido).

3.1.2 Protossido di azoto (N_2O), mediante UNI EN 21258 2010

La norma descrive la tecnica analitica (a infrarossi non dispersiva NDIR), il metodo di campionamento e di condizionamento di un campione di gas, necessari per determinare il protossido di azoto negli effluenti gassosi.

La norma è il metodo di riferimento normalizzato (SRM) per il monitoraggio periodico e per la taratura o controllo dei sistemi di misurazione automatici (AMS) permanentemente installato in un camino, per scopi regolamentari o altri scopi.

3.1.3 Ammoniaca (NH_3), mediante EPA CTM 27 1997

La norma descrive la tecnica analitica mediante spettrofotometria, oltre ad il sistema di campionamento dei gas, per la determinazione dell'Ammoniaca in effluenti gassosi.

La norma è il metodo di riferimento normalizzato (SRM) per il monitoraggio periodico e per la taratura o controllo dei sistemi di misurazione automatici (AMS) permanentemente installato in un camino, per scopi regolamentari o altri scopi.

3.1.4 Ossigeno (O_2), mediante UNI EN 14789:2017

La norma descrive il metodo basato sul paramagnetismo, incluso il campionamento e il sistema di condizionamento del gas, per determinare la concentrazione di ossigeno in effluenti gassosi emessi in atmosfera da condotti e camini.

E' il metodo di riferimento normalizzato (SRM) per il monitoraggio periodico, la taratura o il controllo dei sistemi di misurazione automatici (AMS) installato permanentemente in un camino, per scopi regolamentari o altro.

Il principio di misura si basa sulle proprietà paramagnetiche dell'ossigeno che a seconda della sua concentrazione è proporzionalmente accentuato anche nel gas da analizzare.

Un gas paramagnetico posto in un campo magnetico disomogeneo viene attratto dal lato dove il campo magnetico è più forte e questo provoca un aumento di pressione. L'incremento di pressione è linearmente proporzionale alla concentrazione del composto paramagnetico.

In genere, un micro sensore di flusso genera un segnale elettrico proporzionale a questa differenza di pressione e, di conseguenza, fornisce il dato di misura.

3.1.5 Portata fumi normalizzata secca, UNI EN ISO 16911-1:2013 (solo Annex A)

La norma descrive le procedure da eseguire per la determinazione della Portata normalizzata secca, si tratta di misurazioni sul punto di misura attraverso strumenti in grado di misurare la Pressione dei fumi (Micromanometro differenziale, tubo di Darcy e barometro digitale), Temperatura (Micromanometro differenziale e termocoppia), Umidità dei fumi (utilizzando una pompa isocinetica ed un Frigorifero).


La Portata fumi normalizzati secchi si ottiene per calcolo utilizzando le misure di velocità dei fumi con Micromanometro differenziale e tubo di Darcy.

3.2 Strumentazione utilizzata

3.2.1 Analizzatore combinato

Per la misura dell'Ossigeno (O_2) e degli Ossidi di azoto (NO_x), viene utilizzato un analizzatore combinato **PG 250 HORIBA**, nella seguente Tabella 3 vengono riportate le caratteristiche funzionali.

Tabella 3: Caratteristiche PG 250 HORIBA

<p>L' analizzatore prodotto dall'Azienda HORIBA, permette la misurazione in continuo dei parametri:</p> <ul style="list-style-type: none"> - CO - CO₂ - SO₂ <p style="margin-left: 150px;">} con sensori IR</p> <ul style="list-style-type: none"> - NO_x ---> in Chemiluminescenza - O₂ ---> con Paramagnetico <p>E' costituito da:</p> <ul style="list-style-type: none"> • sonda di campionamento • separatore di condensa • analizzatore gas <p>Il sistema di campionamento incorporato consiste in:</p> <ul style="list-style-type: none"> • filtro • collettore condensa acida • pompa di campionamento • refrigeratore elettronico per rimozione acqua • valvola a solenoide per l'auto drenaggio • convertitore NO_x -NO • scrubber (trappola) per rimozione Ozono generato dai fumi di scarico dell'analizzatore 	
<p>Campi di applicazione:</p> <p>Ripetibilità:</p> <p>Linearità:</p> <p>Tempo di risposta (T_{90}):</p> <p>Flusso gas campione:</p> <p>Condizioni ambientali d'utilizzo:</p> <p>Dimensioni (mm):</p>	<p>NO_x da 0 a 2500 ppm / SO₂ da 0 a 3000 ppm / CO₂ da 0 a 20 %_{v/v} CO da 0 a 5000 ppm</p> <p>±0,5% FS (NO_x ≤100 ppm - CO ≤1000 ppm) / ±1,0% FS</p> <p>±2,0%FS</p> <p>O₂, CO₂, CO, NO_x 45 secondi o inferiore / SO₂ 240 secondi o inferiore</p> <p>~ 0,4 l/min</p> <p>Temperatura = 5 - 40 °C / Umidità max = 85%</p> <p>260 (L) x 260 (H) x 510 (P)</p>

3.2.2 Micromanometro differenziale e tubo di Darcy

Per la misura delle velocità e della Pressione differenziale dei fumi viene utilizzato un Micromanometro differenziale con tubo di Darcy, nelle Tabelle 4 e 5 vengono riportate le caratteristiche funzionali.

Tabella 4: Micromanometro differenziale FLOW TEST


<p><i>La misura è eseguita con un elaboratore FLOW TEST prodotto dalla TECORA TCR</i></p> <p><i>Sistema micromanometrico (0,1 - 100 mm di acqua) con possibilità di registrare in continuo pressioni differenziali e temperature, calcolo delle velocità e delle portate</i></p>		
<p><i>Campo di misura</i></p> <p><i>Risoluzione</i></p> <p><i>Interfaccia</i></p> <p><i>Temperatura di esercizio</i></p> <p><i>Dimensioni</i></p> <p><i>Peso</i></p>	<p><i>0 - 100 mm di H₂O</i></p> <p><i>0,1 mm di H₂O</i></p> <p><i>RS 232 / 9 pin</i></p> <p><i>0 - 40 °C</i></p> <p><i>200 x 110 x 68 mm</i></p> <p><i>~ 640 g</i></p>	

Tabella 5: Tubo di Darcy

<p><i>La misura è eseguita con tubo di Darcy prodotto dalla TECORA TCR.</i></p> <p><i>Sistema di misura delle velocità mediante tubo Darcy</i></p> <p><i>Certificazione centro Olandese NMI (equivalente a SIT)</i></p>	
---	--

4. RISULTATI IAR

Tabella 8: Riepilogo test IAR E41-C1

<i>Indice di Accuratezza IAR</i>					
EMISSIONE UHDE1 - AR 293					
<i>Parametro</i>	<i>U.M.</i>	<i>S</i>	<i>Ic</i>	<i>IAR %</i>	<i>Esito</i>
<i>Ossidi di azoto (NO_x espressi come NO₂)</i>	<i>mg/Nm³</i>	3,8	4,7	81,8	<u>Positivo</u>
<i>Protossido di azoto (N₂O)</i>	<i>mg/Nm³</i>	0,92	1,1	97,1	<u>Positivo</u>
<i>Ammoniaca (NH₃)</i>	<i>mg/Nm³</i>	0,018	0,022	< 80	<u>Non Determinabile</u>
<i>Ossigeno (O₂)</i>	<i>% v/v</i>	0,039	0,048	91,1	<u>Positivo</u>
<i>Portata fumi normalizzata secca</i>	<i>Nm³/h</i>	441	547	97,4	<u>Positivo</u>

Il requisito richiesto per il superamento del test è che l'Indice di Accuratezza Relativo (IAR) sia maggiore dell'80%, in questo caso per tutti i parametri misurati, tranne l'Ammoniaca, l'esito è positivo.

Per il parametro Ammoniaca (NH₃), lo IAR non è determinabile (o non applicabile) poiché i valori rilevati sono minori del limite di rivelabilità imposto dal metodo, in questi casi infatti si segue ciò che viene indicato nel documento "Guida tecnica per i gestori dei Sistemi di Monitoraggio in continuo delle Emissioni in atmosfera (SME)", paragrafo 14.6.6.3 "Indice di Accuratezza Relativo". Tale documento redatto da ISPRA (Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale) e da ARPA-APPA (Sistema delle Agenzie Ambientali) enuncia che:

“qualora i valori misurati siano bassi e prossimi (o inferiori) all'intervallo di fiducia ammesso per il singolo composto, l'Indice di accuratezza Relativa non può più essere considerato un indicatore in grado di evidenziare evidenti anomalie del sistema SME e pertanto non può più essere utilizzato ai fini della normativa.”

Si considera, a questo punto, valido allo scopo il superamento di una verifica di linearità condotta secondo quanto indicato al paragrafo 14.6.6.1 “*Verifica della linearità degli analizzatori gas*” della sopra citata guida.

ALLEGATO 1: Elaborazioni grafiche

INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO

IAR secondo Allegato 4, paragrafo 4 del Decreto Legislativo 152/2006
Scheda elaborazione dati e andamenti.

N° Studio: 2112121 del 13/08/2021

Parametro: **Ossidi di azoto**

Unità di misura: **mg/Nm³**

SRM				AMS		
Metodica di riferimento:				Sistema di misura automatico controllato:		
UNI EN 14792:2017				Yara Italia S.p.A. Via Baiona, 107/ 111 - 48100 Ravenna (RA), Stabilimento di Ravenna Via Baiona, 107/111 - 48100 Ravenna (RA) - Impianto UHDE4 - Emissione E41-C1		
N°	DATA PROVA	ORA INIZIO	ORA FINE	DATI SRM	DATI AMS	DIFFERENZA ASSOLUTA Xi
1	10/08/2021	8:00	09:00	162	140	22
2	10/08/2021	9:00	10:00	167	136	31
3	10/08/2021	10:00	11:00	158	134	24
4	10/08/2021	11:00	12:00	151	129	22
5	10/08/2021	12:00	13:00	159	136	23

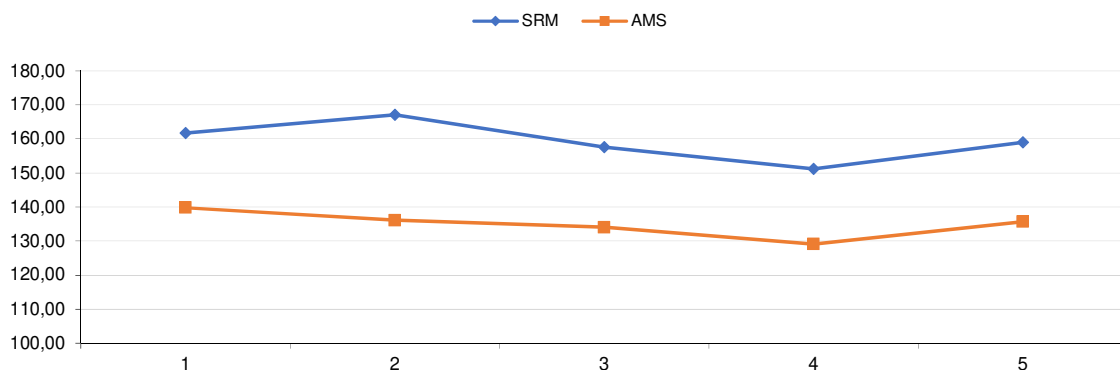
ELABORAZIONI

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Xi - M)^2}{N - 1}} = 3,8 \quad Ic = Tn \frac{S}{\sqrt{N}} = 4,7$$

$$IAR = 100 \left[1 - \frac{(M + Ic)}{Mr} \right] = 81,8$$

Esito:

POSITIVO



Rimini lì
01/09/2021

Unità Produttiva Laboratori
il Direttore
(Dr. Ivan Fagiolino)

INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO

IAR secondo Allegato 4, paragrafo 4 del Decreto Legislativo 152/2006
Scheda elaborazione dati e andamenti.

N° Studio: 2112121 del 13/08/2021

Parametro: **Protossido di azoto**

Unità di misura: **mg/Nm³**

SRM

Metodica di riferimento:

UNI EN ISO 21258:2010

AMS

Sistema di misura automatico controllato:
Yara Italia S.p.A. Via Baiona, 107/ 111 - 48100
Ravenna (RA), Stabilimento di Ravenna Via
Baiona, 107/111 - 48100 Ravenna (RA) -
Impianto UHDE4 - Emissione E41-C1

N°	DATA PROVA	ORA INIZIO	ORA FINE	DATI SRM	DATI AMS	DIFFERENZA ASSOLUTA Xi
1	10/08/2021	8:00	09:00	94,3	92,4	1,9
2	10/08/2021	9:00	10:00	97,4	96,4	1,0
3	10/08/2021	10:00	11:00	88,5	88,3	0,2
4	10/08/2021	11:00	12:00	89,8	87,3	2,5
5	10/08/2021	12:00	13:00	87,2	85,2	2,0

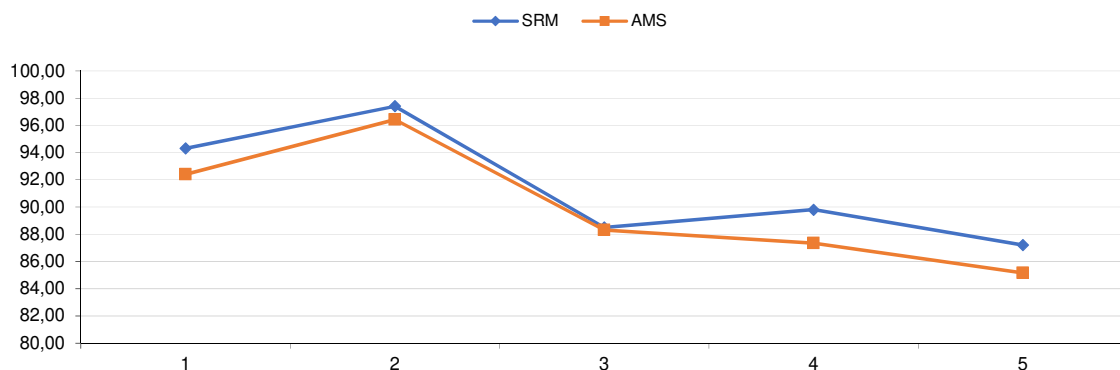
ELABORAZIONI

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Xi - M)^2}{N - 1}} = 0,92 \quad Ic = Tn \frac{S}{\sqrt{N}} = 1,1$$

$$IAR = 100 \left[1 - \frac{(M + Ic)}{Mr} \right] = 97,1$$

Esito:

POSITIVO



Rimini lì
01/09/2021

Unità Produttiva Laboratori
il Direttore
(Dr. Ivan Fagiolino)



INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO

IAR secondo Allegato 4, paragrafo 4 del Decreto Legislativo 152/2006
Scheda elaborazione dati e andamenti.

N° Studio: 2112121 del 13/08/2021

Parametro: **Ammoniaca**

Unità di misura: **mg/Nm³**

SRM				AMS		
Metodica di riferimento:				Sistema di misura automatico controllato:		
EPA CTM 27 1997				Yara Italia S.p.A. Via Baiona, 107/ 111 - 48100 Ravenna (RA), Stabilimento di Ravenna Via Baiona, 107/111 - 48100 Ravenna (RA) - Impianto UHDE4 - Emissione E41-C1		
N°	DATA PROVA	ORA INIZIO	ORA FINE	DATI SRM	DATI AMS	DIFFERENZA ASSOLUTA Xi
1	10/08/2021	8:00	09:00	0,06	0,47	0,41
2	10/08/2021	9:00	10:00	0,06	0,46	0,41
3	10/08/2021	10:00	11:00	0,06	0,44	0,38
4	10/08/2021	11:00	12:00	0,06	0,46	0,41
5	10/08/2021	12:00	13:00	0,06	0,49	0,43

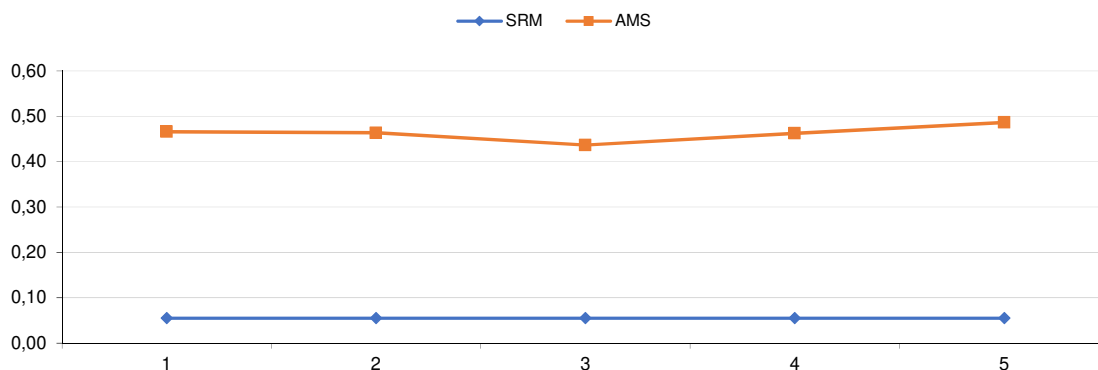
ELABORAZIONI

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Xi - M)^2}{N - 1}} = 0,018 \quad Ic = Tn \frac{S}{\sqrt{N}} = 0,022$$

$$IAR = 100 \left[1 - \frac{(M + Ic)}{Mr} \right] = \text{N.D.}$$

Esito:

NEGATIVO



Rimini lì
01/09/2021

Unità Produttiva Laboratori
il Direttore
(Dr. Ivan Fagiolino)

INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO

IAR secondo Allegato 4, paragrafo 4 del Decreto Legislativo 152/2006
Scheda elaborazione dati e andamenti.

N° Studio: 2112121 del 13/08/2021

Parametro: **Ossigeno**

Unità di misura: %v/v

SRM				AMS		
Metodica di riferimento:				Sistema di misura automatico controllato:		
UNI EN 14789:2017				Yara Italia S.p.A. Via Baiona, 107/ 111 - 48100 Ravenna (RA), Stabilimento di Ravenna Via Baiona, 107/111 - 48100 Ravenna (RA) - Impianto UHDE4 - Emissione E41-C1		
N°	DATA PROVA	ORA INIZIO	ORA FINE	DATI SRM	DATI AMS	DIFFERENZA ASSOLUTA Xi
1	10/08/2021	8:00	09:00	1,24	1,16	0,08
2	10/08/2021	9:00	10:00	1,26	1,15	0,11
3	10/08/2021	10:00	11:00	1,24	1,16	0,08
4	10/08/2021	11:00	12:00	1,23	1,22	0,01
5	10/08/2021	12:00	13:00	1,25	1,29	0,04

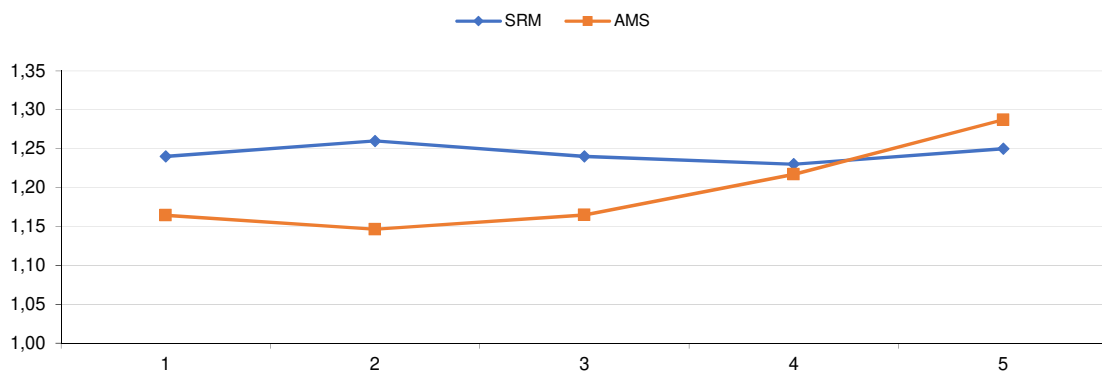
ELABORAZIONI

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Xi - M)^2}{N - 1}} = 0,039 \quad Ic = Tn \frac{S}{\sqrt{N}} = 0,048$$

$$IAR = 100 \left[1 - \frac{(M + Ic)}{Mr} \right] = 91,1$$

Esito:

POSITIVO



Rimini lì
01/09/2021

Unità Produttiva Laboratori
il Direttore
(Dr. Ivan Fagiolino)



INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO

IAR secondo Allegato 4, paragrafo 4 del Decreto Legislativo 152/2006
Scheda elaborazione dati e andamenti.

N° Studio: 2112121 del 13/08/2021

Parametro: **Portata normalizzata secca**

Unità di misura: **Nm³/h**

SRM

Metodica di riferimento:

UNI EN ISO 16911-1 (escl. Annex C,D,E):2013

AMS

Sistema di misura automatico controllato:
Yara Italia S.p.A. Via Baiona, 107/ 111 - 48100
Ravenna (RA), Stabilimento di Ravenna Via
Baiona, 107/111 - 48100 Ravenna (RA) -
Impianto UHDE4 - Emissione E41-C1

N°	DATA PROVA	ORA INIZIO	ORA FINE	DATI SRM	DATI AMS	DIFFERENZA ASSOLUTA Xi
1	10/08/2021	8:00	09:00	112292	115160	2868
2	10/08/2021	9:00	10:00	112311	115010	2699
3	10/08/2021	10:00	11:00	112660	114517	1857
4	10/08/2021	11:00	12:00	112352	114890	2538
5	10/08/2021	12:00	13:00	112567	114574	2007

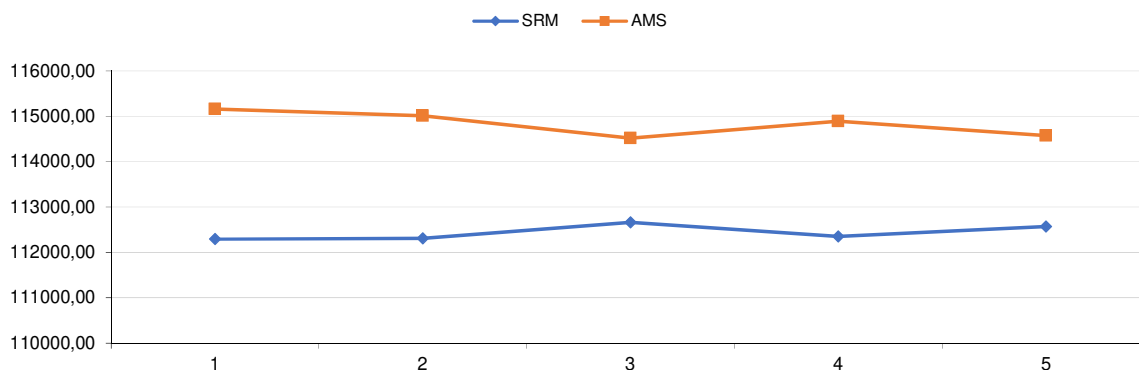
ELABORAZIONI

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Xi - M)^2}{N - 1}} = 441 \quad Ic = Tn \frac{S}{\sqrt{N}} = 547$$

$$IAR = 100 \left[1 - \frac{(M + Ic)}{Mr} \right] = 97,4$$

Esito:

POSITIVO



Rimini lì
01/09/2021

Unità Produttiva Laboratori
il Direttore
(Dr. Ivan Fagiolino)