



ISO 9001:15
ISO 14001:15
BS OHSAS 18001:07

Kiwa-Cermet n. 13353-A
Kiwa-Cermet n. 13353-E
Kiwa-Cermet n. 13353-I


RUGGERI SERVICE SPA

RIESAME

AUTORIZZAZIONE INTEGRATA AMBIENTALE

MANUALE SME

RELAZIONE ALGORITMO PER LE STIME E LE MISURAZIONI

| | |
|---|--------------------------------|
| COMMITTENTE | <i>RUGGERI SERVICE SPA</i> |
| REDATTA DA:  | Antonio ANNIBALE |
| | Giuseppina DE GIORGI |
| RUGGERI SERVICE SPA | Dr.ssa Ing. Antonella MIGGIANO |
| SOCIETA' CONSULENTE | ENVEA |

| ALLEGATO | AGGIORNAMENTO | DATA | DESCRIZIONE |
|----------|---------------|------------|--|
| T | 01 | 20/04/2023 | Riscontro alle Osservazioni ARPA-CRA Protocollo 0021752 - 32 - 30/03/2023 - CRA |

Sommario

| | |
|---|----|
| <u>Indice delle figure</u> | 3 |
| <u>1. Relazione algoritmo per le stime e le misurazioni sostitutive</u> | 4 |
| <u>1.1 CO: Monossido di carbonio</u> | 4 |
| <u>1.2 COT: Carbonio Organico Totale</u> | 5 |
| <u>1.3 NOx: Ossidi di Azoto</u> | 7 |
| <u>1.4 SO2: Anidride solforosa</u> | 9 |
| <u>1.5 Polveri</u> | 10 |
| <u>2. Proposta di implementazione algoritmo per stima misure mancanti</u> | 11 |

Indice delle figure

| | |
|--|-----------|
| <u>Figura 1: andamento della concentrazione del CO in funzione della portata di gas naturale al bruciatore con impianto a regime (stato impianto SME=30)</u> | <u>4</u> |
| <u>Figura 2:cdf delle concentrazioni di CO con impianto a regime (stato di impianto SME=30)</u> | <u>5</u> |
| <u>Figura 3: pdf delle concentrazioni di CO con impianto a regime (stato di impianto SME=30)</u> | <u>5</u> |
| <u>Figura 4: andamento della concentrazione del COT in funzione della portata di gas naturale al bruciatore con impianto a regime (stato impianto SME=30)</u> | <u>6</u> |
| <u>Figura 5: cdf della concentrazione di COT con impianto a regime (stato di impianto SME =30)</u> | <u>6</u> |
| <u>Figura 6: pdf della concentrazione del COT con impianto a regime (stato di impianto SME=30)</u> | <u>7</u> |
| <u>Figura 7: andamento delle concentrazioni di NOx in funzione della portata di gas ai bruciatori con impianto a regime (stato di impianto SME=30)</u> | <u>8</u> |
| <u>Figura 8: cdf delle concentrazioni di NOx con impianto a regime (stato impianto SME=30)</u> | <u>8</u> |
| <u>Figura 9: pdf delle concentrazioni di NOx con impianto a regime (stato di impianto SME=30)</u> | <u>9</u> |
| <u>Figura 10: cdf delle concentrazioni di SO2 con impianto a regime (stato di impianto SME=30)</u> | <u>10</u> |
| <u>Figura 11: cdf delle concentrazioni delle polveri in caso di impianto a regime (stato di impianto SME=30) ..</u> | <u>10</u> |
| <u>Figura 12: pdf delle concentrazioni delle polveri in caso di impianto a regime (stato di impianto SME=30) ..</u> | <u>11</u> |

1. Relazione algoritmo per le stime e le misurazioni sostitutive

Al fine di ottenere stime e misurazioni sostitutive in caso di indisponibilità di dati monitorati in continuo, ai sensi dei punti 2.4,2.5,2.6 e 5.5.1 dell'allegato VI alla Parte V del D.Lgs.152/2006, Ruggeri Service Spa ha condotto uno studio al fine di correlare le concentrazioni degli inquinanti a parametri di processo e stati di processo.

1.1 CO: Monossido di carbonio

Il monossido di azoto risulta un prodotto di combustione incompleta di composti organici. Essendo il processo del sito produttivo in esame, estremamente povero in carica di carbonio, la principale fonte può correlarsi alla combustione incompleta del gas naturale. Date queste considerazioni, lo studio ha cercato una correlazione tra il parametro emissivo in discussione, in particolare e la portata di gas naturale al bruciatore, esaminando lo stato di impianto in normale funzionamento (30 da manuale SME) e considerandone le medie orarie al fine di avere il dato sufficientemente discreto.

Le concentrazioni e portate di gas ai bruciatori considerate fanno riferimento ad un periodo che va dal 1/01/2023 al 1/04/2023, ritenendo questo range temporale rappresentativo del processo. Le concentrazioni superiori a 125 mg/Nm³ sono state scartate, essendo ritenute anomale e poco rappresentative di un andamento medio del processo.

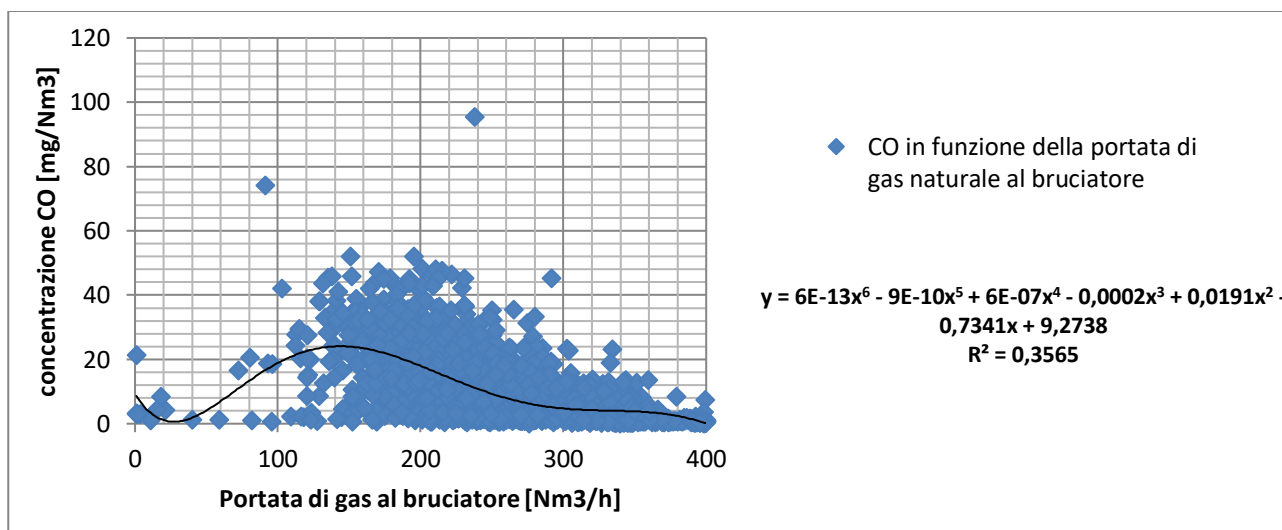


Figura 1: andamento della concentrazione del CO in funzione della portata di gas naturale al bruciatore con impianto a regime (stato impianto SME=30)

Per la casistica considerato un polinomio di VI grado approssima l'andamento del dato , con un R²=0,36.

Qualora tale approssimazione si ritenga inadeguata, la stima verrà eseguita mediante un algoritmo statistico.

Considerando la serie storica che va dal 01/01/2022 sino all'1/04/2023, la distribuzione delle concentrazioni presenta una pdf ed una cdf caratteristica.

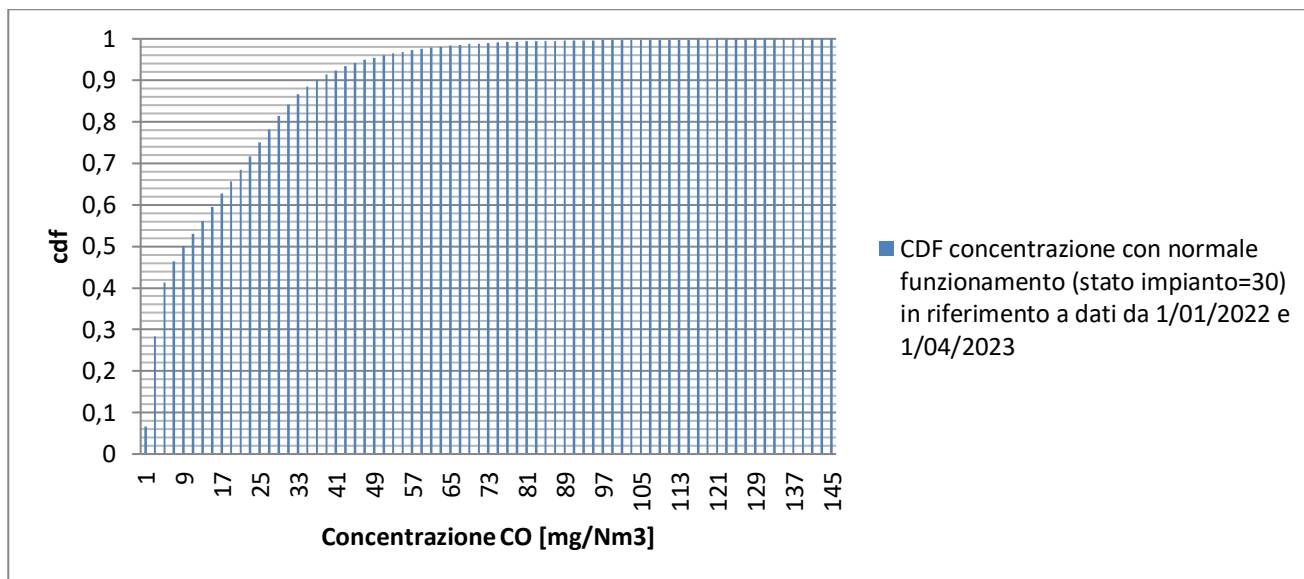


Figura 2: cdf delle concentrazioni di CO con impianto a regime (stato di impianto SME=30)

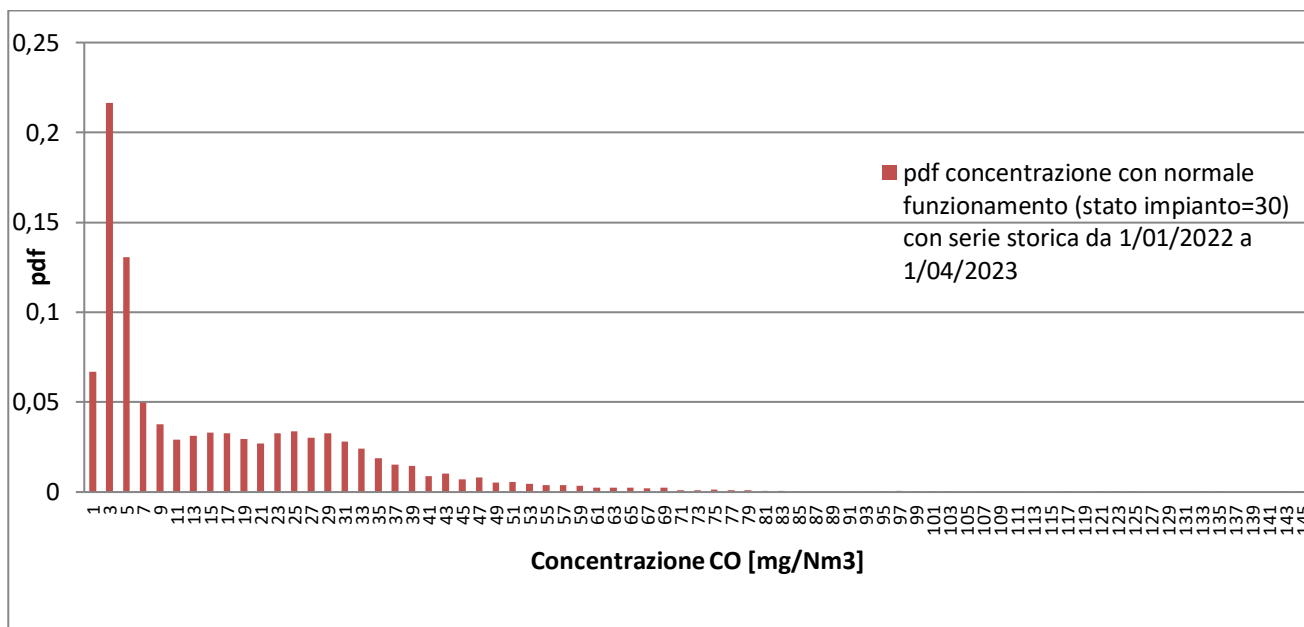


Figura 3: pdf delle concentrazioni di CO con impianto a regime (stato di impianto SME=30)

Per descrivere in modo accurato la stima, si assumerebbe in questo caso, in caso di indisponibilità, la media ponderata dei valori di concentrazione, considerando la specifica probabilità di occorrenza di un dato valore nella serie storica, con un bin nella costruzione dell'istogramma pari a 2 mg/Nm3, che identifica le classi fra il massimo ed il minimo dato storico, scorporato dei valori >145 mg/Nm3.

Attualmente il valore per la media ponderata è pari a 8,3 mg/Nm3, variabile con l'aggiornamento dello storico dei dati (a riguardo il dato di media ponderata verrà aggiornato di anno in anno).

1.2 COT: Carbonio Organico Totale

Il carbonio organico totale indica la quantità di carbonio totale presente nei fumi come carbonio organico e risulta essere un cruciale parametro emissivo in caso di combustione.

Da un'analisi preliminare dei dati, in normale funzionamento, la concentrazione si mal correla con la portata del gas ai bruciatori, nel periodo fra il 1/01/2023 ed il 1/04/2023.

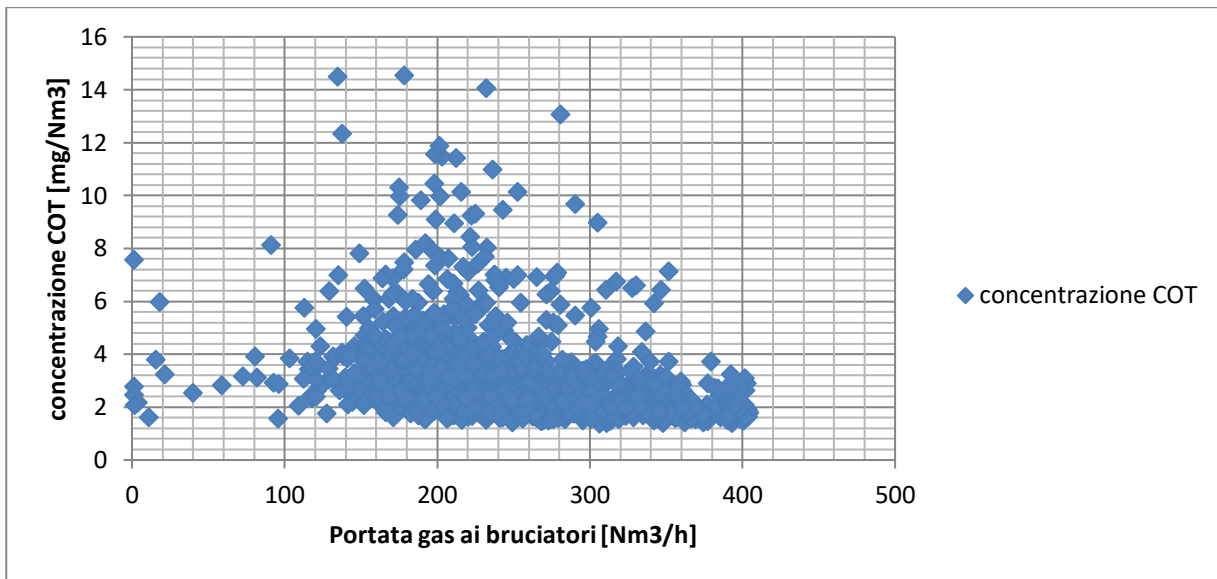


Figura 4: andamento della concentrazione del COT in funzione della portata di gas naturale al bruciatore con impianto a regime (stato impianto SME=30)

Con un fitting di un polinomio di sesto grado si ottiene infatti un R^2 pari a 0,13, dimostrando che la correlazione risulta molto debole.

In questo caso si è quindi considerata un'analisi statistica dei dati, condotta come nei precedenti casi, considerando una serie storica di medie orarie calcolate fra l'1/01/2022 e il 1/04/2023.

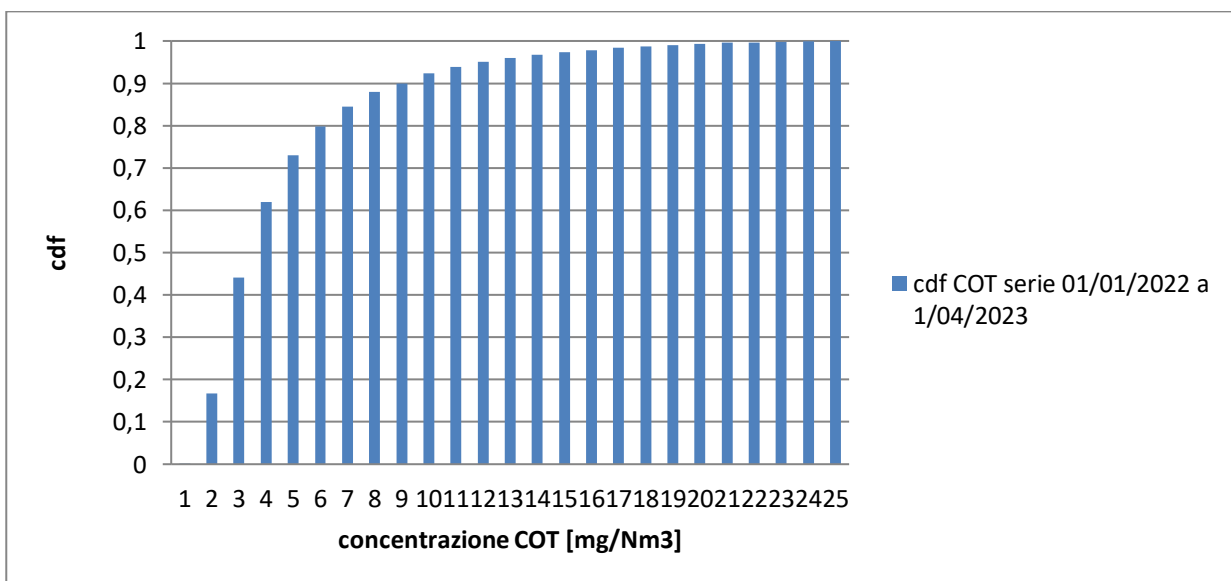


Figura 5: cdf della concentrazione di COT con impianto a regime (stato di impianto SME =30)

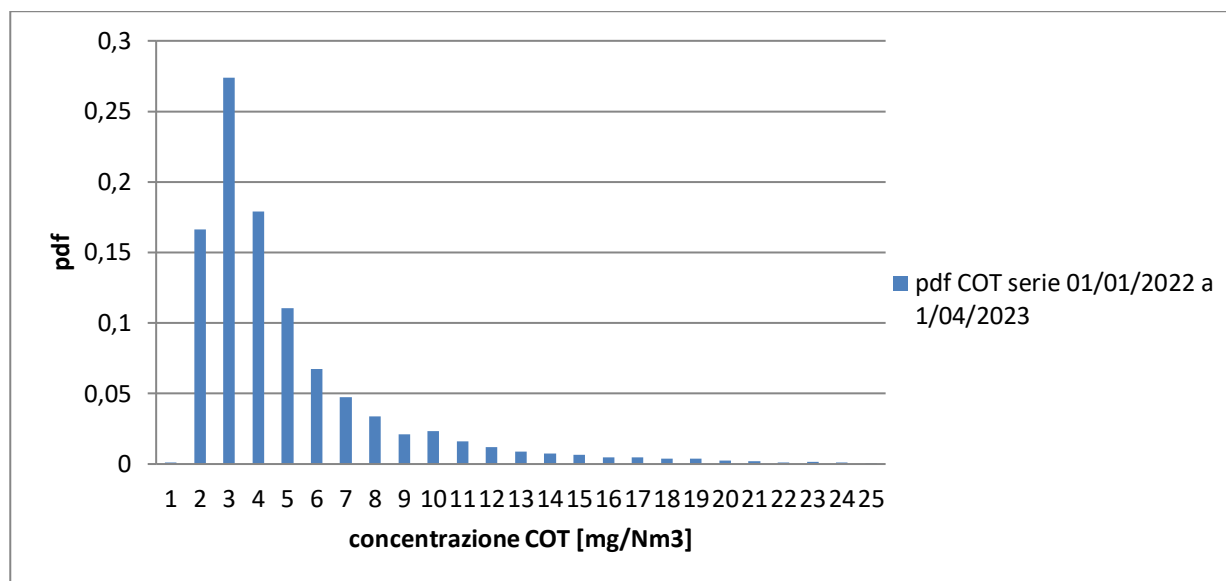


Figura 6: pdf della concentrazione del COT con impianto a regime (stato di impianto SME=30)

Come nel precedente caso la media ponderata ottenuta dal prodotto fra la probabilità di accadimento e la concentrazione risulta essere un parametro di stima adeguato alla serie di dati. In questo caso risulta pari a 4,5 mg/Nm³.

1.3 NO_x: Ossidi di Azoto

Gli ossidi di azoto sono un altro inquinante di rilevante importanza, originate da processi di combustione.

Anche in questa circostanza si è considerato come parametro di impianto, al fine di determinare una correlazione, la portata di gas fra l'1/01/2023 e 1/04/2023.

Considerando lo storico dei valori di concentrazione, si sono esclusi i valori di NO_x maggiori di 150 mg/Nm³, considerate anomalie mal descrittive di un comportamento ricorrente dell'emissione.

In caso di normale funzionamento (sto impianto SME=30) si è ricercata una correlazione dapprima con il fittaggio di un polinomio al dato disperso.

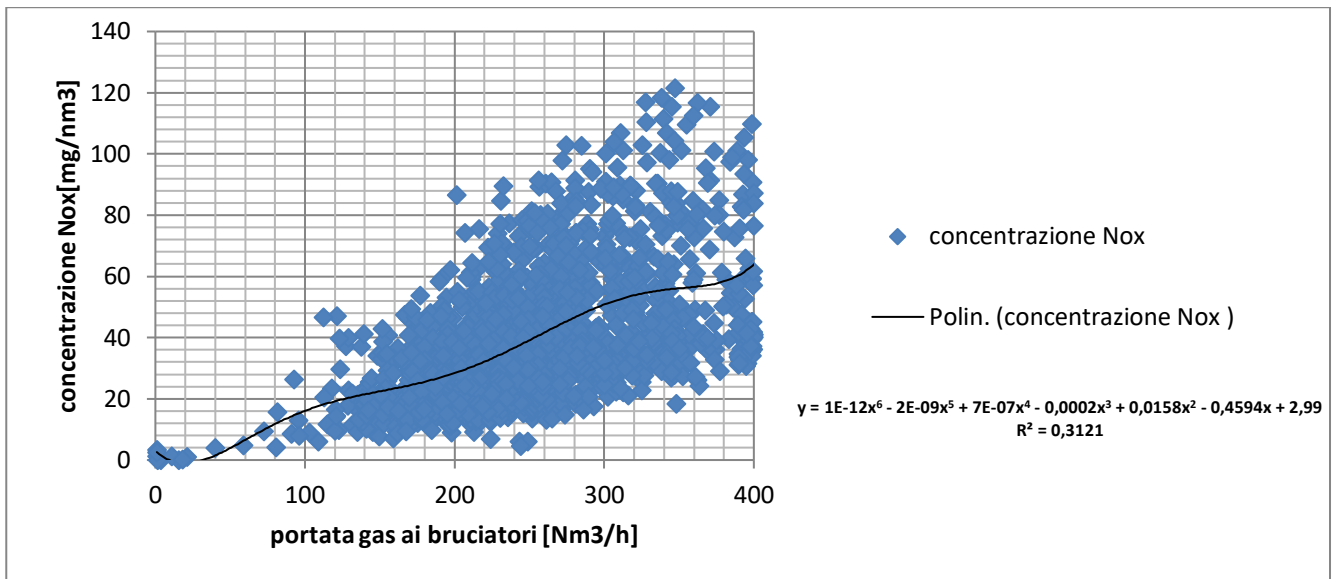


Figura 7: andamento delle concentrazioni di NOx in funzione della portata di gas ai bruciatori con impianto a regime (stato di impianto SME=30)

Come si evince dalla rappresentazione la correlazione è caratterizzata da un R2 pari a 0,31.

Anche in questo caso si discute circa l'eventualità di procedere con un approccio statistico alla lettura dei dati considerando un periodo maggiore che intercorre fra 1/01/2022 ed il 1/04/2023.

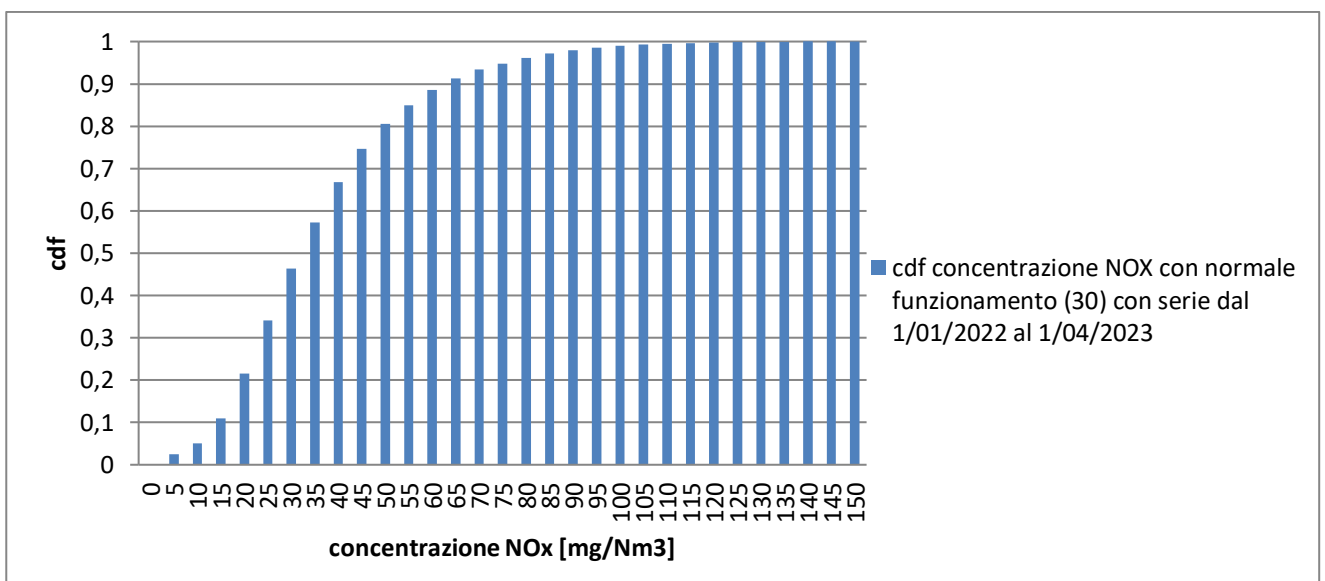


Figura 8: cdf delle concentrazioni di NOx con impianto a regime (stato impianto SME=30)

Il 98.6% dei casi rientra nel range che va fra 0 e 95 mg/Nm3.

Si è quindi passati alla costruzione di una probabilità density function (pdf) nello stesso periodo.

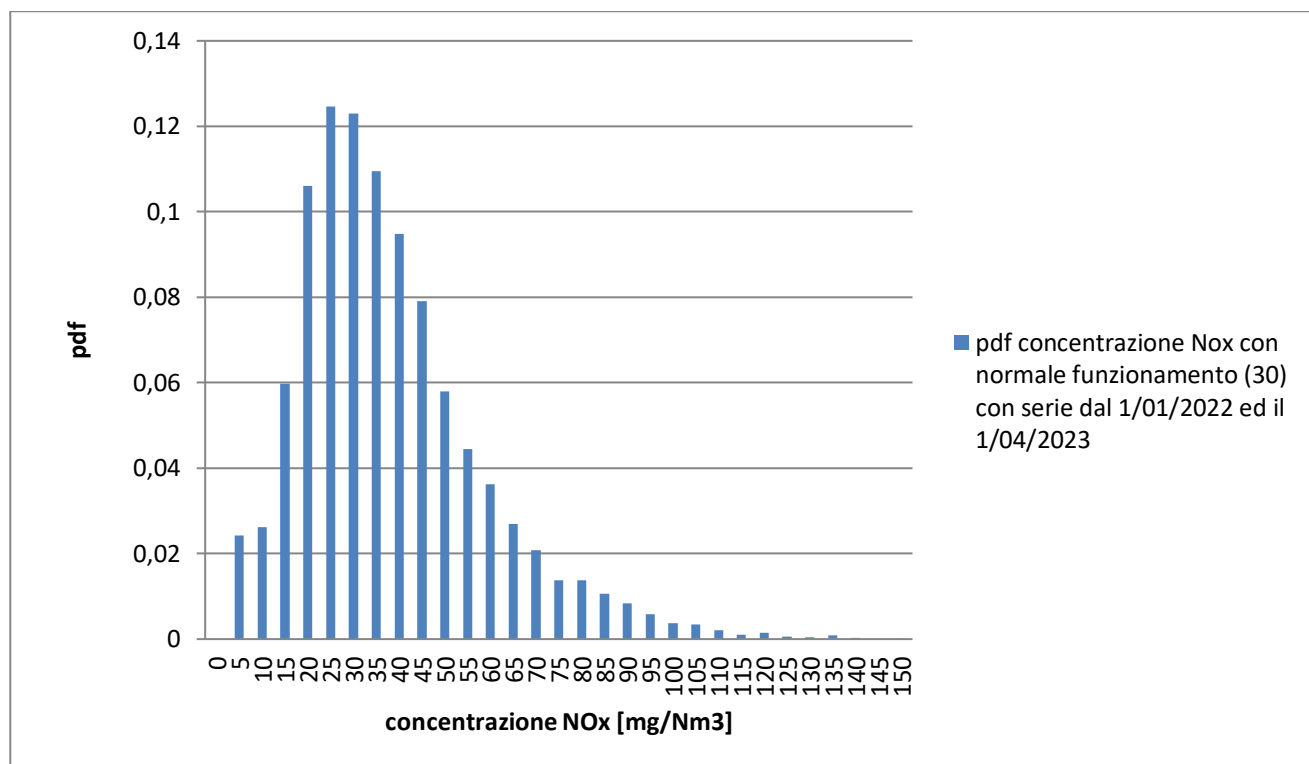


Figura 9: pdf delle concentrazioni di NOx con impianto a regime (stato di impianto SME=30)

Anche in questo si è considerata la media ponderata, pari a 35,5 mg/Nm³. In questo specifico caso la pdf è ben approssimata da una gaussiana, quindi l'utilizzo della media dell'anno precedente al fine di utilizzare una stima corretta potrebbe essere adeguatamente utilizzato.

1.4 SO₂: Anidride solforosa

L'anidride solforosa è legata principalmente alla combustione di carbone fossile e petrolio greggio per riscaldamento, produzione a livello industriale ed altri tipi di operazioni che prevedano tale processo, come prodotto di ossidazione dello zolfo.

Ruggeri Service SPA utilizza come gas combustibile il gas naturale, povero di impurità di zolfo, per questa ragione, una correlazione con la portata di gas risulta essere inadeguata alla finalità di stima di un dato sostitutivo in caso di indisponibilità. In questo caso si propone uno studio statistico dei valori ottenuti nel periodo fra il 1/01/2022 ed il 1/04/2023, ritenendo che lo studio statistico risulti in questo caso più idoneo alla valutazione.

I valori di concentrazione maggiori di 5 risultano essere lo 0,75%, per questa ragione sono stati esclusi, essendo considerati al fine dell'individuazione di una stima probabile outliers.

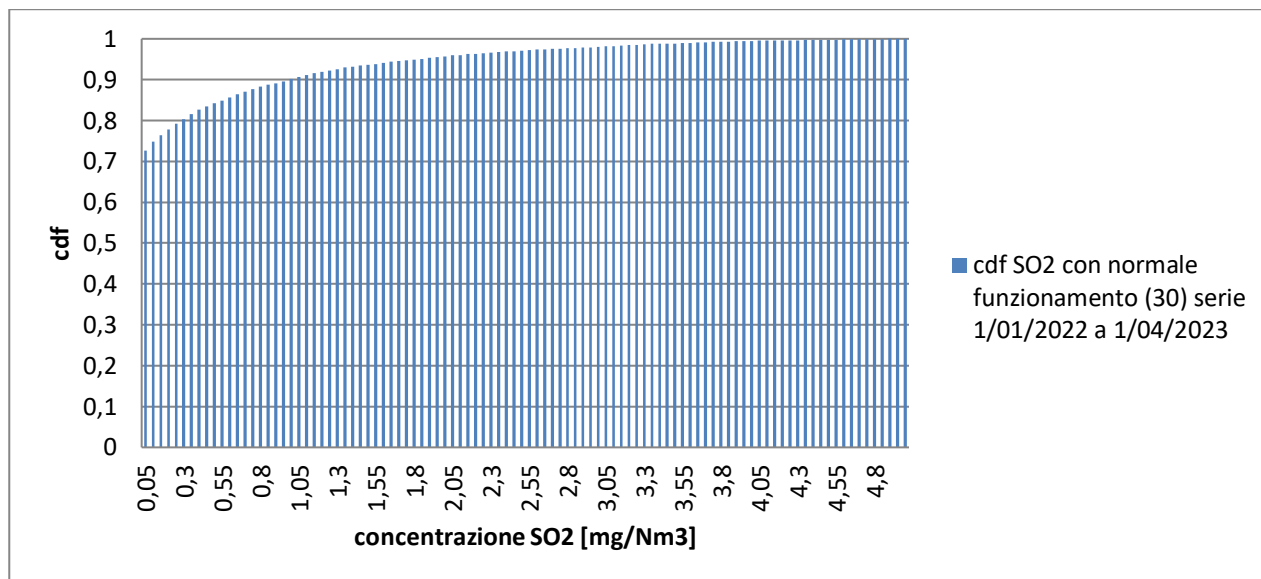


Figura 10: cdf delle concentrazioni di SO2 con impianto a regime (stato di impianto SME=30)

Si può notare come i valori di concentrazione di SO2 minori di 0,2 mg/Nm3 rappresentino già il 78% di tutti i valori della serie, per questa ragione considerando la pdf si otterrà una media ponderata pari a 0,29 mg/Nm3 essendo i valori bassi estremamente più probabili.

1.5 Polveri

Anche nel caso delle polveri lo studio statistico risulta lo strumento più opportuno per approssciare la stima.

Per lo stato di normale funzionamento si è considerato un periodo fra l'1/01/2022 e l'1/04/2023.

Si è quindi ottenuta la cumulative density function considerando un bin pari a 0.01 mg/Nm3 ed un massimo rappresentativo pari a 2 mg/Nm3.

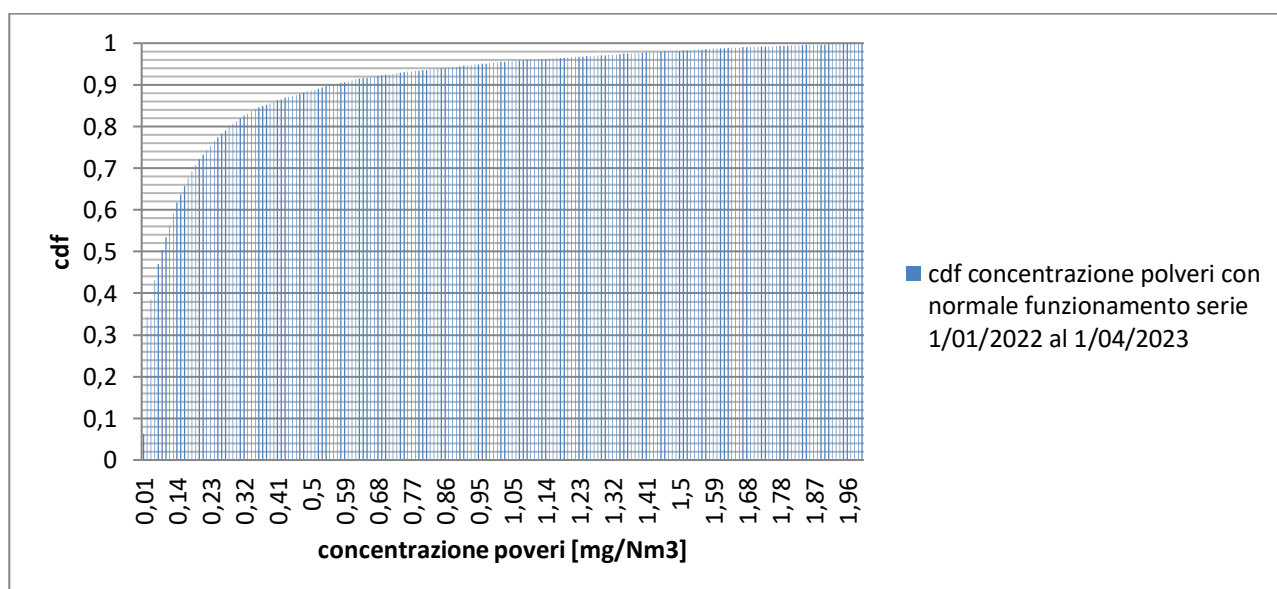


Figura 11: cdf delle concentrazioni delle polveri in caso di impianto a regime (stato di impianto SME=30)

Si è ricostruita poi la pdf (probability density function).

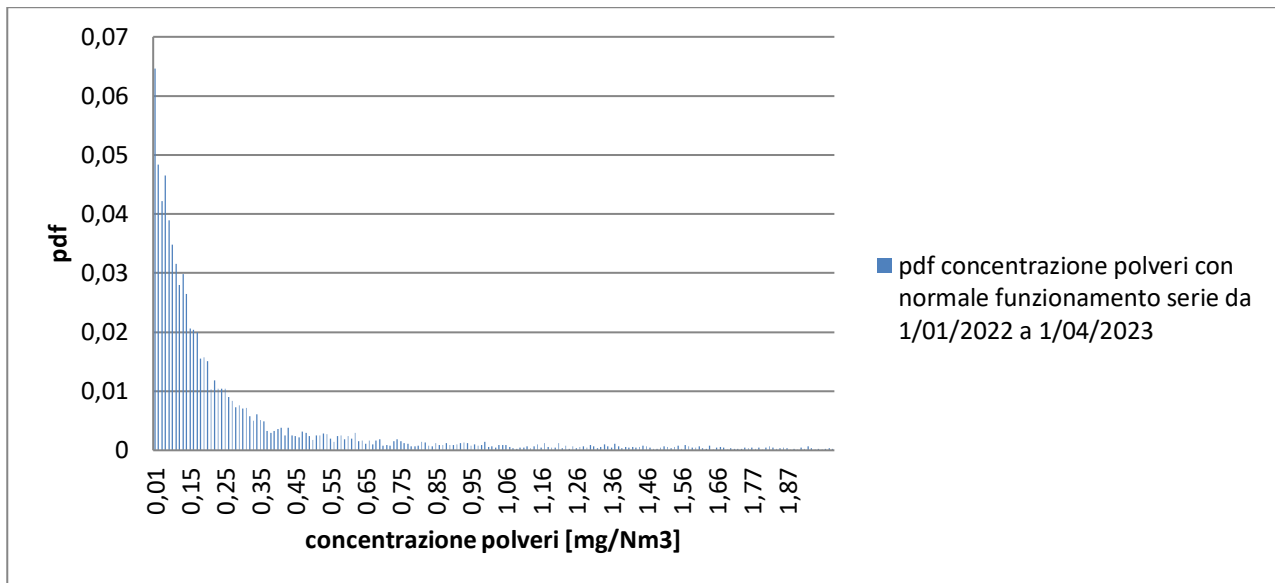


Figura 12: pdf delle concentrazioni delle polveri in caso di impianto a regime (stato di impianto SME=30)

Si è infine calcolata la media ponderata ottenendo un valore pari a 0,22 mg/Nm3.

2. Proposta di implementazione algoritmo per stima misure mancanti

NOx

- Stato impianto normale funzionamento (30 da stato impianto rilevato da SME, in accordo con nomenclatura del manuale di gestione rev.6)
 - Un polinomio di sesto grado con R2 pari a 0.31 fitta l'andamento della serie storica delle medie orarie delle concentrazioni in mg/Nm3 al variare del parametro di impianto della media oraria di portata gas ai bruciatori espressa in Nm3/h.

$$y = 1E-12x^6 - 2E-09x^5 + 7E-07x^4 - 0,0002x^3 + 0,0158x^2 - 0,4594x + 2,99$$

$$R^2 = 0,3121$$

- Alternativamente si può valutare l'implementazione di una stima basata sulla statistica, calcolando la media ponderata che evolve con la serie storica. Con il flag di stato impianto pari a 30, l'algoritmo conterà a che classe di concentrazione appartiene il dato valido acquisito, calcolando per ogni classe di concentrazione la probabilità di occorrenza nella serie storica. Acquisito questo dato la media ponderata verrà acquisita come stima facendo il prodotto fra la probabilità di occorrenza di ogni classe di concentrazione e il valore medio della classe. Ad esempio: avendo classi di concentrazione caratterizzate da un bin = 5 mg/Nm3 (Es. classi=[0-5; 5-10.; 10-15;...]) la media ponderata sarà calcolata considerando il prodotto fra il punto medio della classe e la probabilità di accadimento per quella classe(Es. classe[0-5], punto medio classe=2,5 , probabilità accadimento = n misure tot/n misure nella classe) e sommando i risultati ottenuti per ogni classe. A livello di algoritmo tale dato sarà considerato su base annuale.

CO

- Stato impianto normale funzionamento (30 da stato impianto rilevato da SME, in accordo con nomenclatura del manuale di gestione rev.6)
 - Un polinomio di sesto grado con R2 pari a 0.36 fitta l'andamento della serie storica delle medie orarie delle concentrazioni in mg/Nm3 al variare del parametro di impianto della media oraria di portata gas ai bruciatori espressa in Nm3/h.
 - Alternativamente si può valutare l'implementazione di una stima basata sulla statistica, calcolando la media ponderata che evolve con la serie storica, come discusso per il parametro Nox. In questo caso il bin per l'identificazione delle classi selezionato è pari a 1 mg/Nm3.

$$y = 6E-13x^6 - 9E-10x^5 + 6E-07x^4 - 0,0002x^3 + 0,0191x^2 - 0,7341x + 9,2738$$

$$R^2 = 0,3565$$

COT

- Stato impianto normale funzionamento (30 da stato impianto rilevato da SME, in accordo con nomenclatura del manuale di gestione rev.6)
 - In questo caso si considera la stima in accordo con l'analisi statistica dei dati utilizzando la media ponderata e bin per la definizione delle classi pari a 0,5 mg/Nm3.

SO2

- Stato impianto normale funzionamento (30 da stato impianto rilevato da SME, in accordo con nomenclatura del manuale di gestione rev.6)
 - In questo caso si considera la stima in accordo con l'analisi statistica dei dati utilizzando la media ponderata e bin pari a 0,05 mg/Nm3.

Polveri

- Stato impianto normale funzionamento (30 da stato impianto rilevato da SME, in accordo con nomenclatura del manuale di gestione rev.6)
 - In questo caso si considera la stima in accordo con l'analisi statistica dei dati utilizzando la media ponderata e bin pari a 0,01 mg/Nm3.

Tabella riepilogativa

| Parametro emissivo | Stima della concentrazione [mg/Nm3] |
|--------------------|-------------------------------------|
| CO | 8,3 |
| COT | 4,5 |
| NOx | 35,5 |
| Polveri | 0,29 |
| SO2 | 0,22 |