

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria chimica e dei materiali

***Relazione per la prova finale***  
***«Applicazione del PMC per il controllo delle***  
***emissioni principali in un azienda chimica***  
***soggetta ad AIA nazionale»***

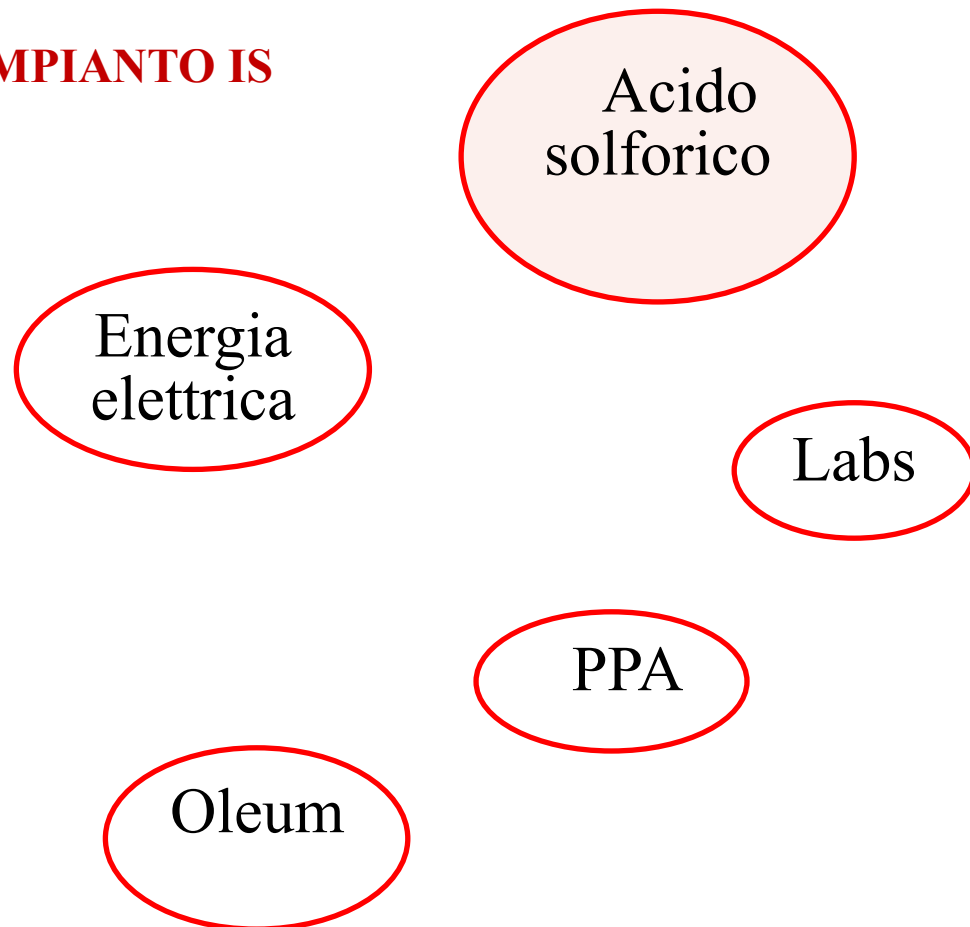
Tutor universitario: Prof. A. Lorenzetti

Laureando: *Helmi Giulia 2002647*

Padova, 11/07/2023

La società Marchi Industriale S.p.A., situata a Marano Veneziano, è un'azienda chimica risalente al 1873, leader nel mercato italiano per la produzione di acido solforico e solfato di potassio.

## IMPIANTO IS



## IMPIANTO SK

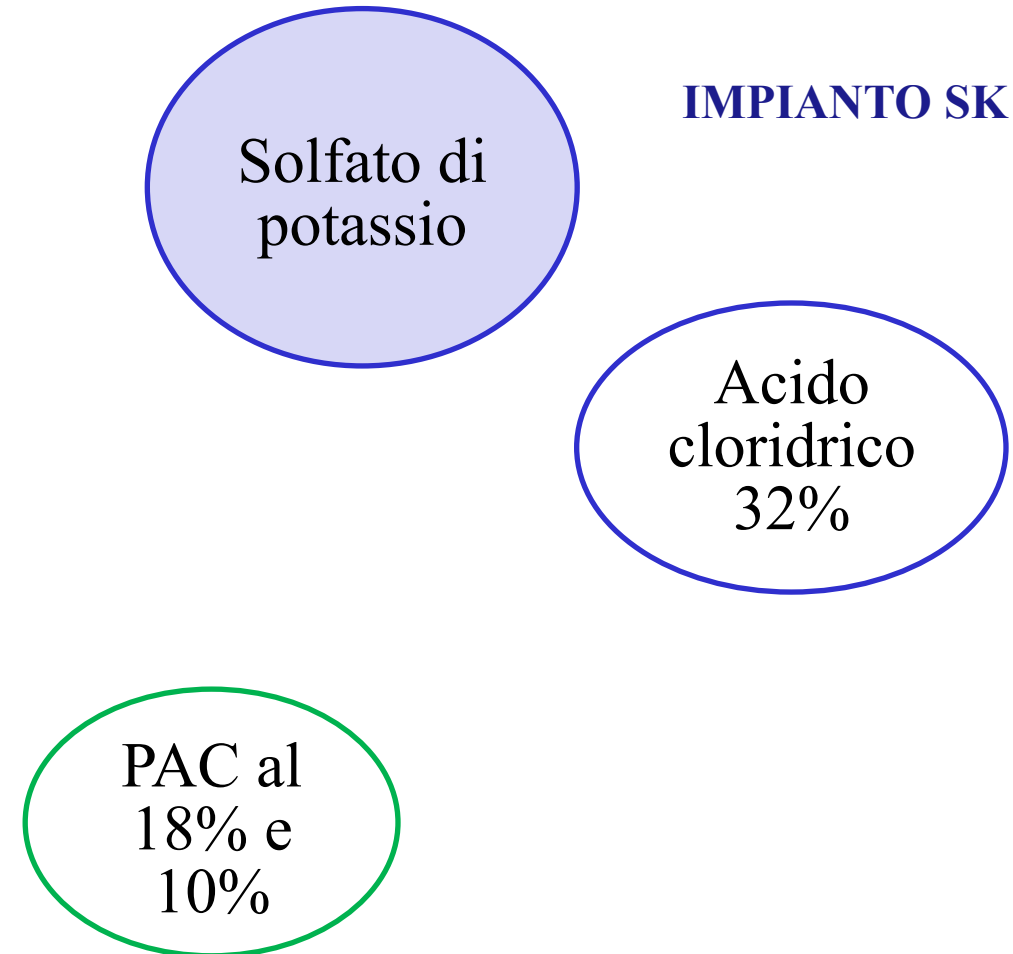
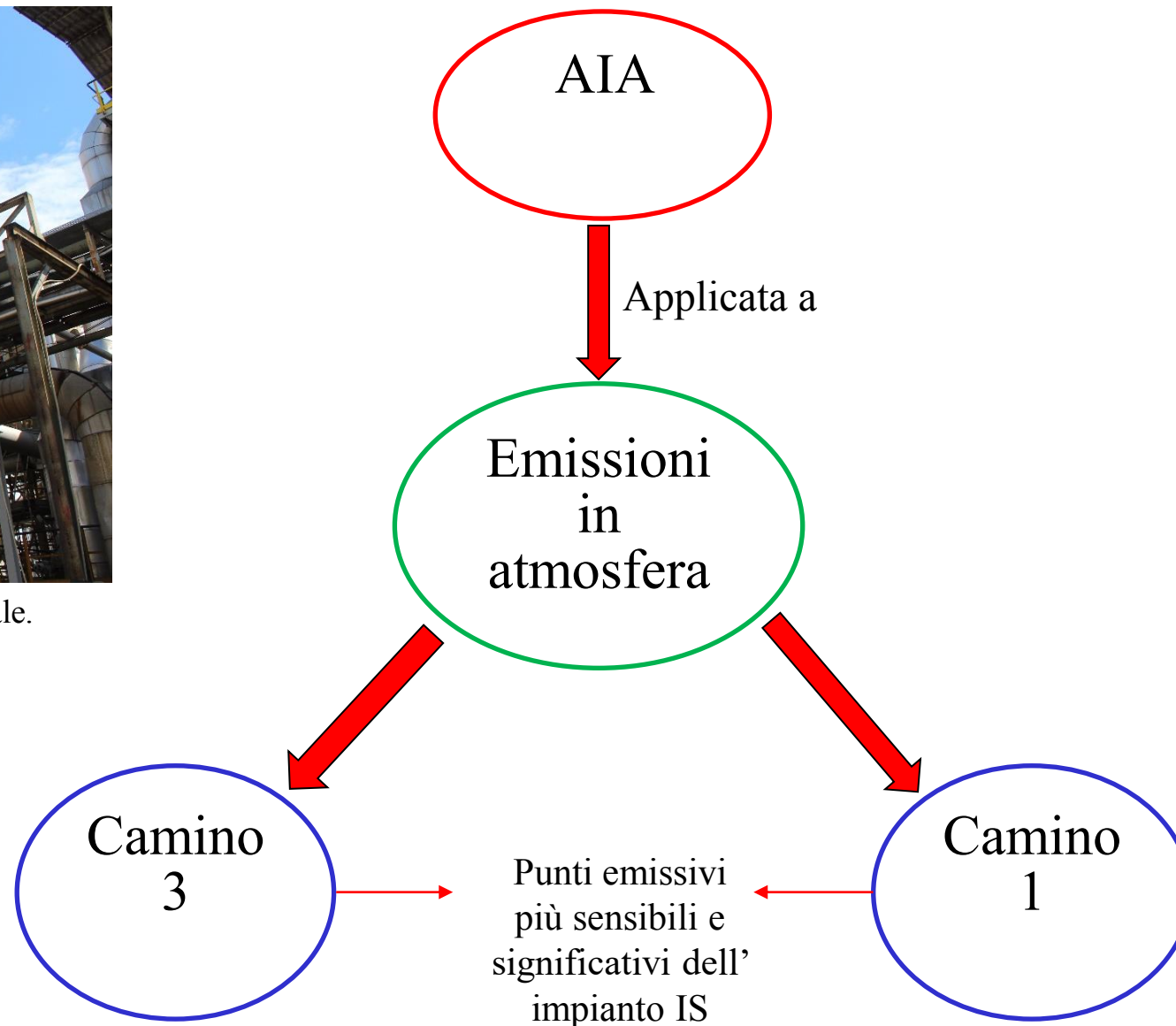
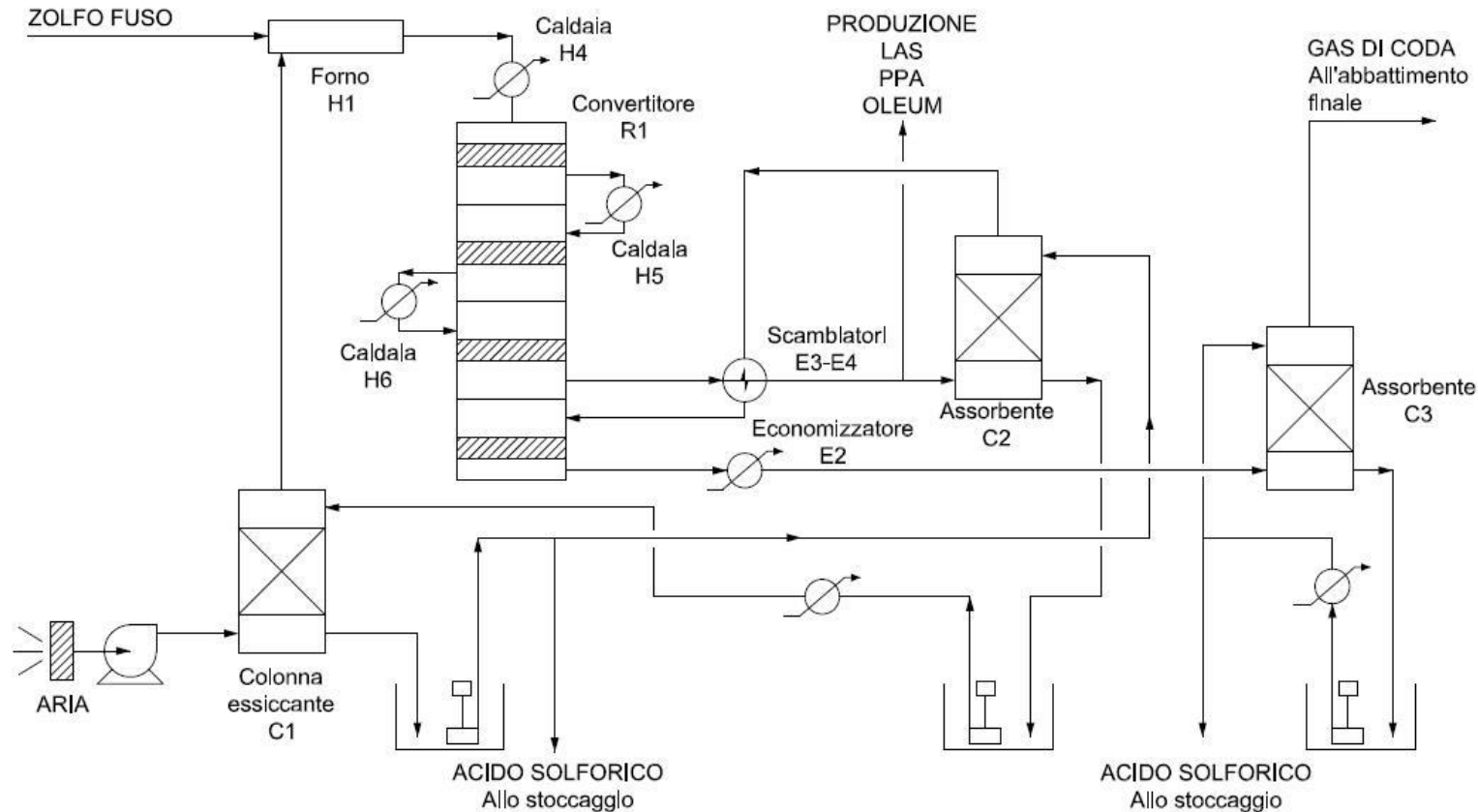




Fig.1 Visione sugli impianti della Marchi Industriale.





## Reazioni chimiche principali:

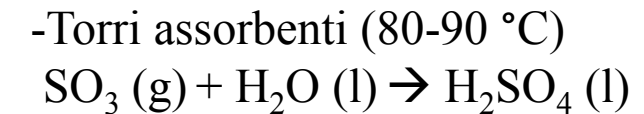
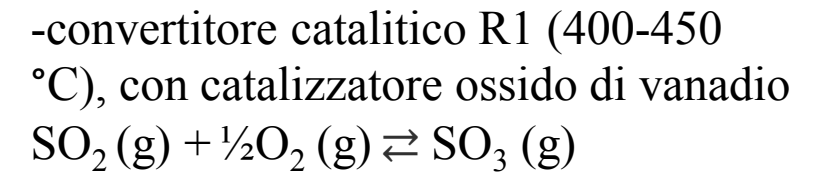
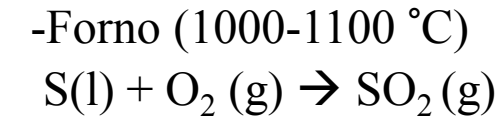


Fig.2 Schema d'impianto per la produzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

La Marchi Industriale è dotata di AIA statale ottenuta nel 2011 e rinnovata ogni 12 anni.

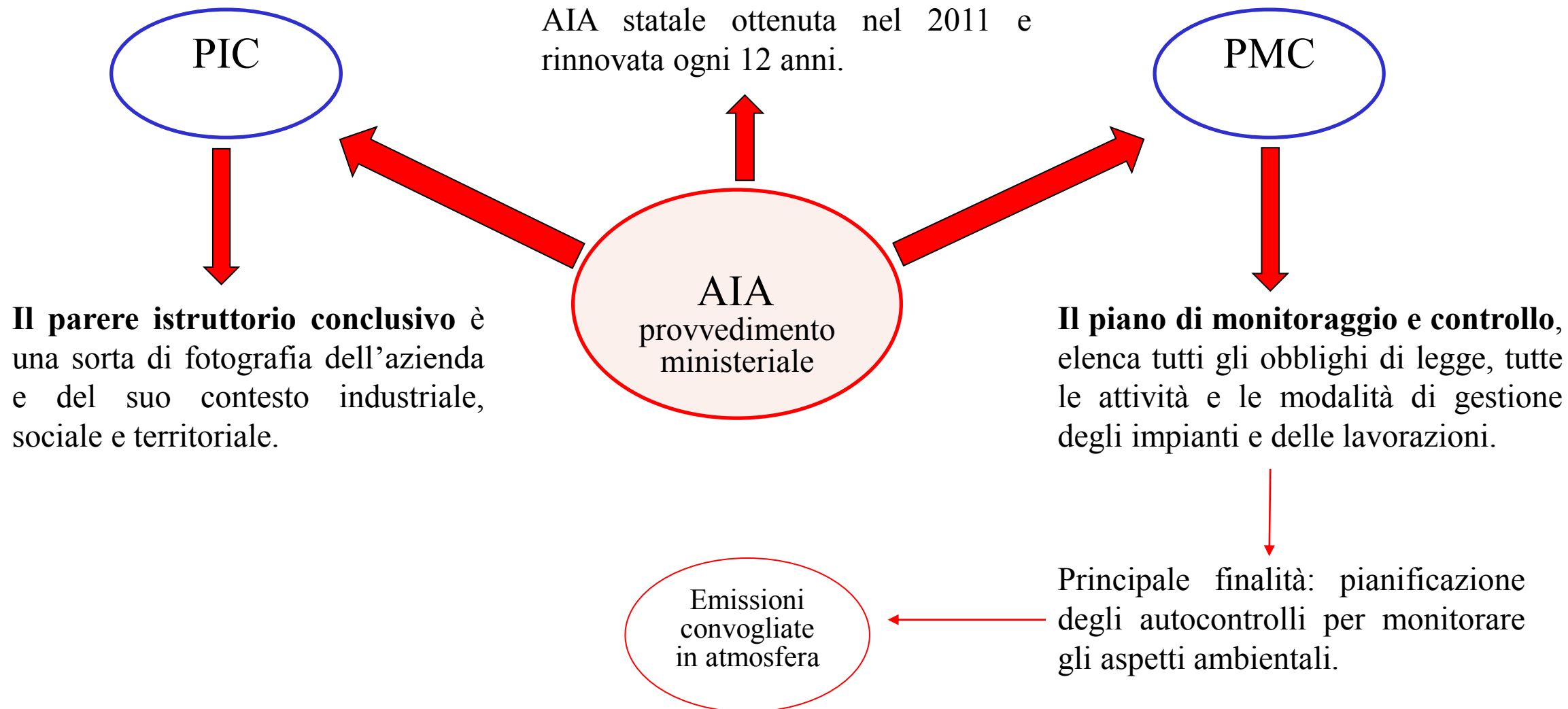




Fig.3 Camino 3

Il camino 3 è situato sopra la colonna C5 (ossia lo scrubber di coda dell'impianto IS).

Parte di tabella presa dal PIC che indica gli inquinanti e i loro valori limite:

Sigla del camino	Descrizione	Dimensioni		Inquinanti emessi	Tecnica abbattimento	VLE riesame AIA (mg/Nm <sup>3</sup> )
		Altezza (m)	Sez. (m <sup>2</sup> )			
3	Camino principale IS	20	0,5	SO <sub>2</sub>  H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AU	600 (mon. cont.)  35 (media annuale su 12 campionamenti orari, freq. mensile)

Parte di tabella presa dal PMC che indica le frequenze di effettuazione degli autocontrolli:

Punto di emissione n.	Parametro	Limite/ prescrizione	Frequenza	Rilevazione dati	Registrazione
3	Temperatura	Controllo	continuo	Misura (analizzatore in continuo)	Registrazione su file dei risultati
	Pressione				
	Portata	Controllo	trimestrale	Misura (campionamento manuale)	
	Tenore di vapor d'H <sub>2</sub> O				
SO <sub>2</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	Concentrazione limite come da autorizzazione	Continuo	Misura (analizzatore in continuo)		
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )		mensile	Misura (campionamento manuale ed analisi di laboratorio)	

Reazione per cui nell'impianto si riduce la SO<sub>2</sub> da 2000-4000 mg/Nm<sup>3</sup> in entrata a meno di 600 mg/Nm<sup>3</sup> in uscita:

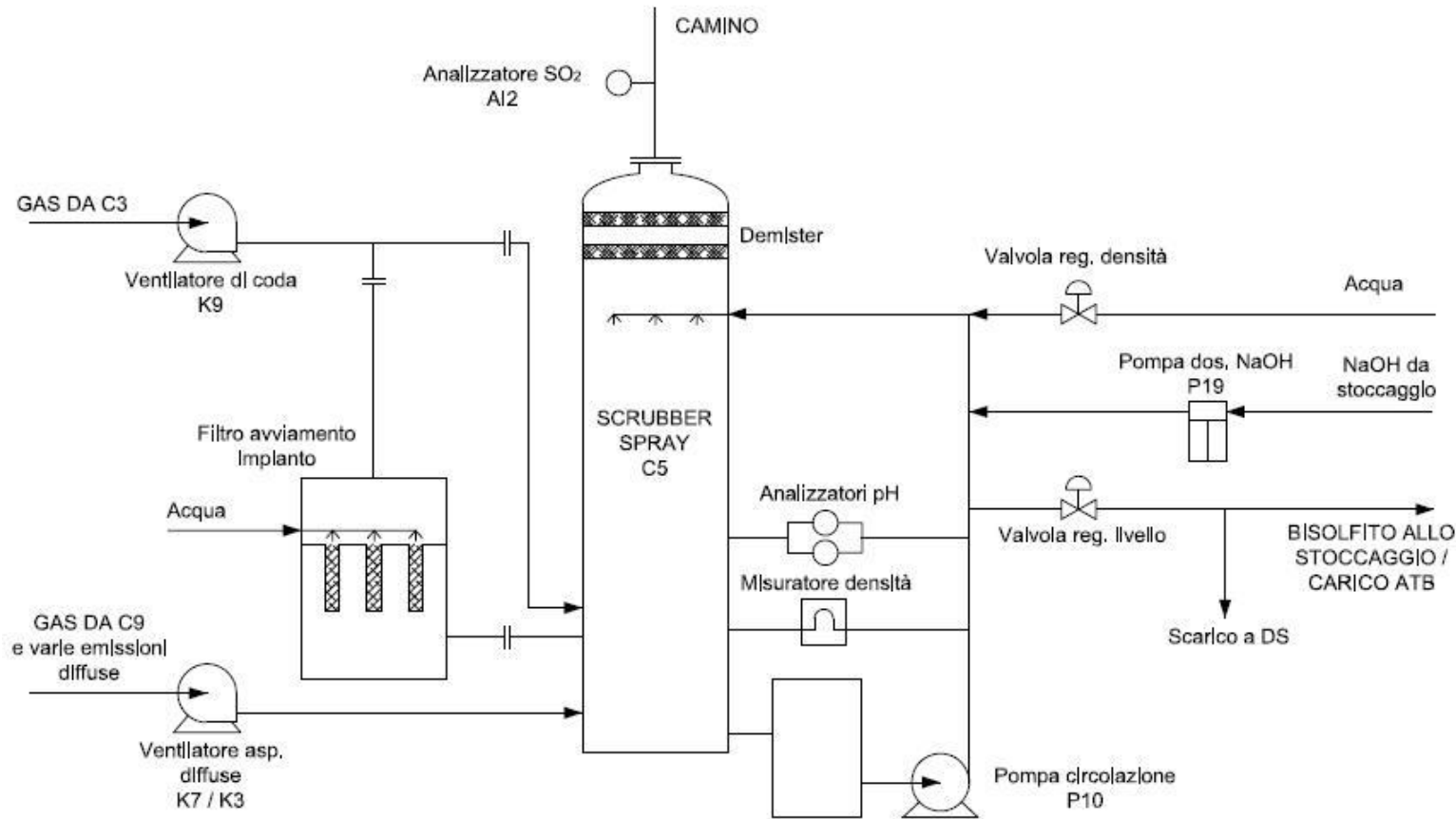
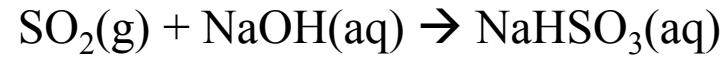


Fig.5 Schema d'impianto del sistema di abbattimento impianto IS



Fig.4 Visione sul sistema di abbattimento

- misuratore di densità massico → si mantiene una densità di 1300-1350 kg/m<sup>3</sup> ;
- Due misuratori di pH → si mantiene un pH di 5.5-6 ;
- Un regolatore di livello → livello hold-up 80-85 cm;

Per il monitoraggio della  $\text{SO}_3$  espressa come  $\text{H}_2\text{SO}_4$  si segue il metodo certificato EPA 8 (*'determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from stationary sources'*).



Fig.6 Personale del laboratorio che effettua la misura di portata con un tubo di Pitot.

→ isocinetismo



Fig.7 Sonda riscaldata nella presa campione, con tubo di Pitot incorporato .



Fig.8 Il gas prelevato passa per il treno di gorgogliatori:  
-il primo ha 100ml di isopropanolo 80% in  $\text{H}_2\text{O}$  demi per  $\text{SO}_3$ ;  
-il secondo e terzo 100ml di  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3% in  $\text{H}_2\text{O}$  demi per  $\text{SO}_2$ .



La durata di un campionamento è di un' ora. Le stesse operazioni sono ripetute per 3 volte e le analisi sono fatte in un laboratorio accreditato.

Nella seguente tabella sono riportati i risultati del campionamento dell'acido solforico (e quindi della SO<sub>3</sub>) relativo alla data del 10/03/2023:

campionamento n <sup>^</sup>	Fascia oraria	Valore misurato in mg/Nm <sup>3</sup>	Valore limite da PMC H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )
1	9.55-10.55	2,69	35
2	11.05-12.05	3,02	
3	12.15-13.15	2,23	
Valore medio	/	2,65	

Tabella 1



Fig.9 Sonda dello SME



Fig.10 Sistema di analisi

Grazie allo SME viene continuamente monitorata l'anidride solforosa.

	Fascia oraria	Valore misurato in mg/Nm <sup>3</sup>	Valore limite da PMC SO <sub>2</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )
1	9.55-10.55	233,84	600
2	11.05-12.05	230,85	
3	12.15-13.15	232,77	
Media giornaliera	/	222,91	



Valori di SO<sub>2</sub> misurati dallo SME e corretti con la retta di calibrazione, registrati il giorno 10/03/2023, nella stessa fascia oraria del campionamento.

Tabella 2



Fig.11 Camino 1

Il camino 1 è a servizio del processo di fusione dello zolfo, che si trova all'inizio dell'impianto IS.

Parte di tabella presa dal PIC che indica gli inquinanti e i loro valori limite:

Sigla del camino	Descrizione	Dimensioni		Inquinanti emessi	Tecnica abbattimento	VLE riesame AIA (mg/Nm <sup>3</sup> )
		Altezza (m)	Sez. (m <sup>2</sup> )			
1	Torre abbattimento a umido a servizio del fusore di zolfo	10,5	0,018	H <sub>2</sub> S	AU	5

Parte di tabella presa dal PMC che indica le frequenze di effettuazione degli autocontrolli:

Punto di emissione n.	Parametro	Limite/ prescrizione	Frequenza	Rilevazione dati	Registrazione
1	portata	Controllo	Semestrale	Misura (campionamento manuale ed analisi di laboratorio)	Registrazione su file dei risultati

Lo zolfo solido viene fuso nei 2 fusori: il ‘fusore F1’ e il ‘fusore doppio filtro’. Con questo processo viene libero H<sub>2</sub>S, il quale viene mandato nei due scrubber per essere abbattuto. La reazione comune a entrambi gli scrubber è la seguente:

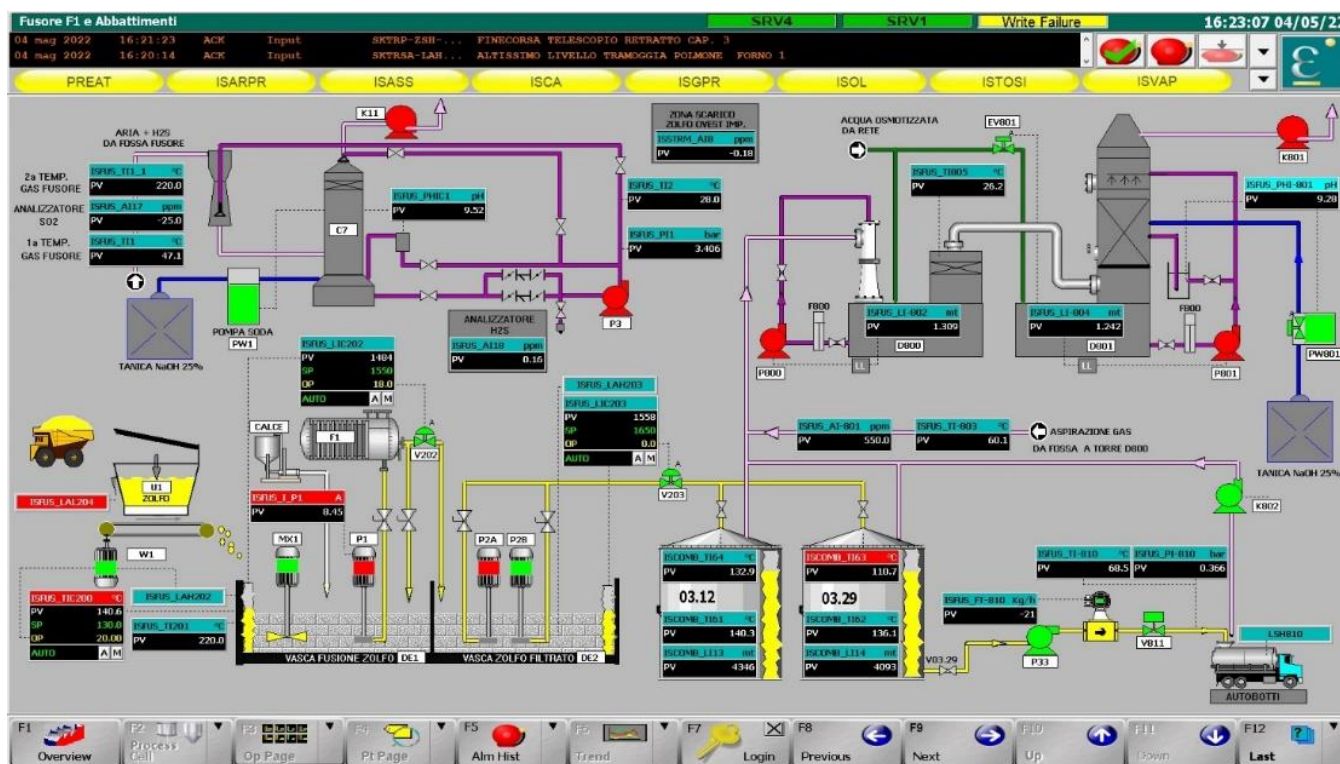
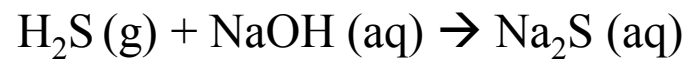


Fig.12 Immagine da DCS relativa al fusore F1 e agli abbattimenti



Fig.13 Sistema di abbattimento dell' H<sub>2</sub>S

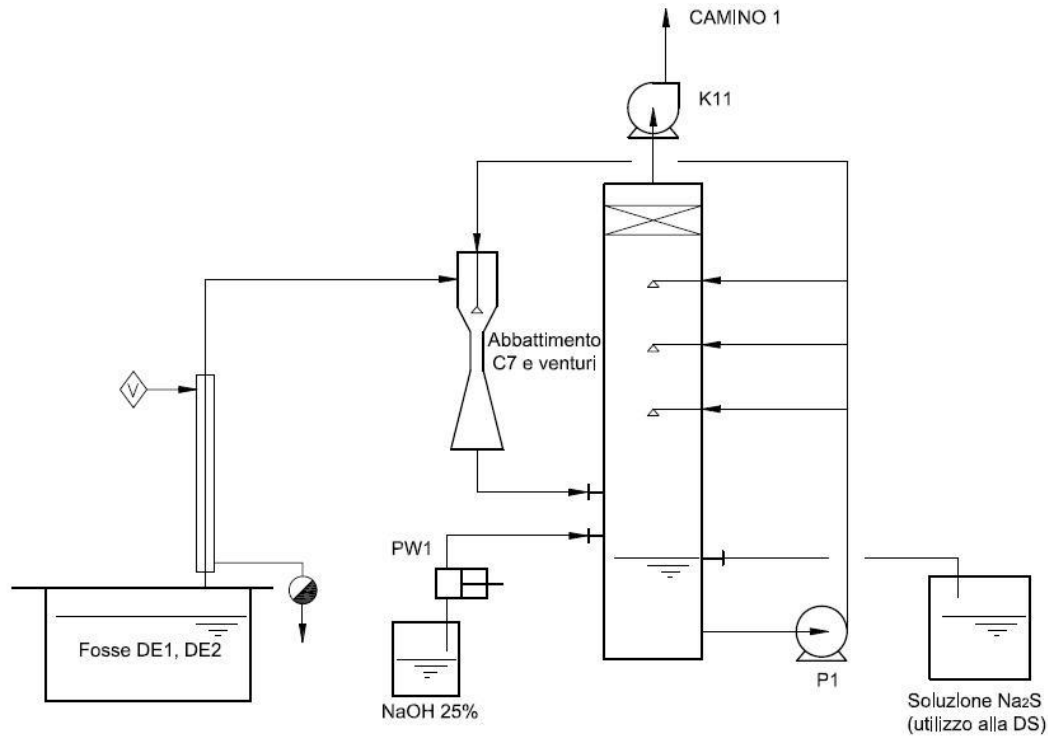


Fig.14 Schema circuito abbattimento fusore F1

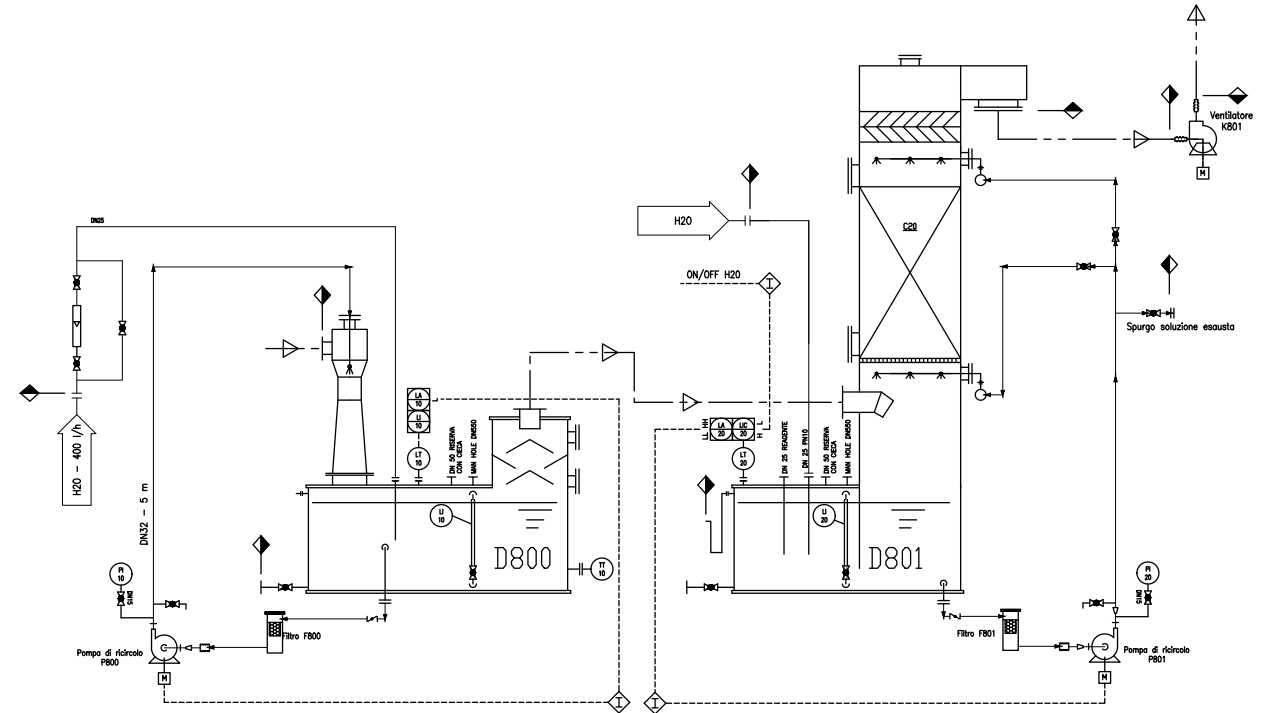


Fig.15 Schema circuito abbattimento fusore F2

- Costituito da un'unica unità;
- Primo abbattimento nel tubo di venturi con rimozione delle particelle solide;
- Torre dotata di spurgo da cui esce una soluzione di  $\text{Na}_2\text{S}$ ;
- Problemi di intasamento.

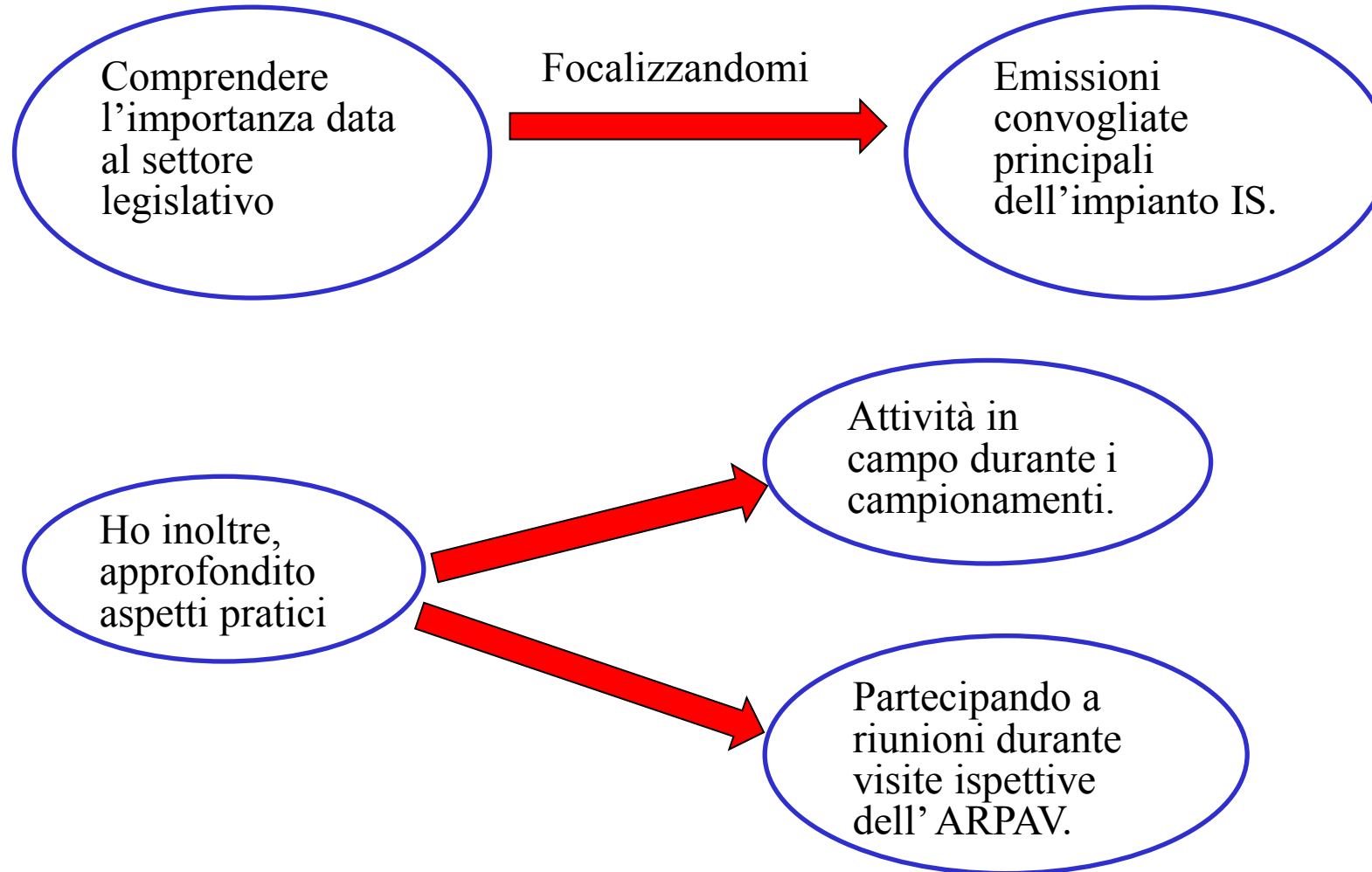
- Costituito da due unità;
- Primo abbattimento nella prima unità grazie un ricircolo di  $\text{H}_2\text{O}$  (rimozione polveri) e qui vi è uno spurgo;
- Torre di abbattimento non è dotata di spurgo. La soluzione è cambiata mensilmente;
- Non ci sono problemi di intasamento.

Per il monitoraggio della H<sub>2</sub>S si segue il metodo UNI 11574:2015, il cui principio alla base è lo stesso di EPA 8. L'unica differenza è che in tal caso vi saranno due gorgogliatori e non tre e la soluzione assorbente è idrossido di sodio 1.0 M.

Vengono in seguito riportati i risultati del campionamento effettuato il 29/12/2022.

campionamento n <sup>^</sup>	Fascia oraria	Valore misurato in mg/Nm <sup>3</sup>	Valore limite da PMC H <sub>2</sub> S (mg/Nm <sup>3</sup> )
1	9.45-10.15	5,8	5
2	10.25-10.55	0,97	
3	11.15-11.45	2,9	
Valore medio	/	3,2	

Tabella 3



Grazie per l'attenzione.