



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA

**TESI DI LAUREA IN
INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI E DEI MATERIALI**

(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Processi Industriali)

**STUDIO DELL'ABBATTIMENTO DI ANIDRIDE SOLFOROSA
E DELLA PRODUZIONE DI BISOLFITO DI SODIO IN UN
IMPIANTO CHE PRODUCE ACIDO SOLFORICO**

Relatore: Prof. Lino Conte
Correlatore: Elvis Squizzato

Laureando: MASSIMO GREGORIS

ANNO ACCADEMICO 2010 – 2011

INDICE

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – Impianto di produzione di acido solforico	3
CAPITOLO 2 – Trattamento dei gas di coda	11
2.1 TIPO DI PROCESSO DESOLFORANTE.....	13
2.1.1 Processi a umido.....	13
2.1.2 Processi a secco.....	14
2.1.3 Processi a semisecco.....	16
2.1.4 Processi a circuito chiuso.....	17
2.2 TIPO DI SOLVENTE.....	17
2.3 TIPO DI IMPIANTO DI ASSORBIMENTO.....	18
2.3.1 Torre a vuoto.....	19
2.3.2 Torre a riempimenti.....	19
2.3.3 Torre a doppio stadio.....	19
CAPITOLO 3 – Unità di abbattimento della SO₂ e produzione di bisolfito di sodio	21
3.1 FUNZIONAMENTO DELL'UNITÀ.....	21
3.2 ASSORBIMENTO IN COLONNA.....	24
3.3 pH OTTIMALE.....	28
3.4 TEMPERATURA DI CONGELAMENTO DELLA SOLUZIONE DI BISOLFITO E PRESENZA DI SOLFATI.....	29
3.5 EVOLUZIONE DELLA COLONNA DI ASSORBIMENTO.....	31
CAPITOLO 4 – Metodologie di analisi e risultati	33
4.1 ANALISI IN AUTOMATICO.....	33
4.1.1 Componenti principali.....	34
4.1.2 Componenti del sistema di campionamento.....	34
4.2 ANALISI DI LABORATORIO.....	35
4.2.1 Determinazione del contenuto di SO ₂ nei gas in uscita.....	35
4.2.2 Analisi composizione della soluzione di bisolfito.....	36
4.3 Risultati sperimentali.....	38
CAPITOLO 5 – Arricchimento della soluzione di bisolfito	41

CONCLUSIONI	47
BIBLIOGRAFIA	49

INTRODUZIONE

Il lavoro qui presentato è stato svolto nel corso di un tirocinio della durata di circa due mesi, per un totale di 225 ore, presso la società Marchi Industriale S.p.a nello stabilimento di Marano Veneziano (Ve).

Il principale impianto dello stabilimento è quello di produzione di acido solforico: un tale impianto presenta un punto critico nel controllo delle emissioni al camino. In particolare le emissioni di SO_2 non convertita devono sottostare a dei limiti imposti dalla normativa nazionale e, nel caso particolare da me trattato, dalla provincia di Venezia, territorio dove l'impianto è collocato.

Fino a qualche anno fa era consentita l'emissione in atmosfera di gas contenenti al massimo 1200 mg/Nm^3 di SO_2 ; dal 2006 la normativa nazionale, attualmente vigente, ha fissato il limite a 600 mg/Nm^3 .

Per rispettare tale limite la Marchi Industriale S.p.a ha provveduto all'installazione di un sistema di abbattimento dell'anidride solforosa nei gas di scarico.

Lo scopo della tesi è stato lo studio della funzionalità del sistema di abbattimento dell'anidride solforosa, per migliorarne l'efficienza e per produrre una soluzione di bisolfito di sodio commercializzabile.

CAPITOLO 1

IMPIANTO DI PRODUZIONE DI ACIDO SOLFORICO

L'acido solforico è prodotto con il metodo a contatto secondo uno schema di processo che viene illustrato in figura 1.1.

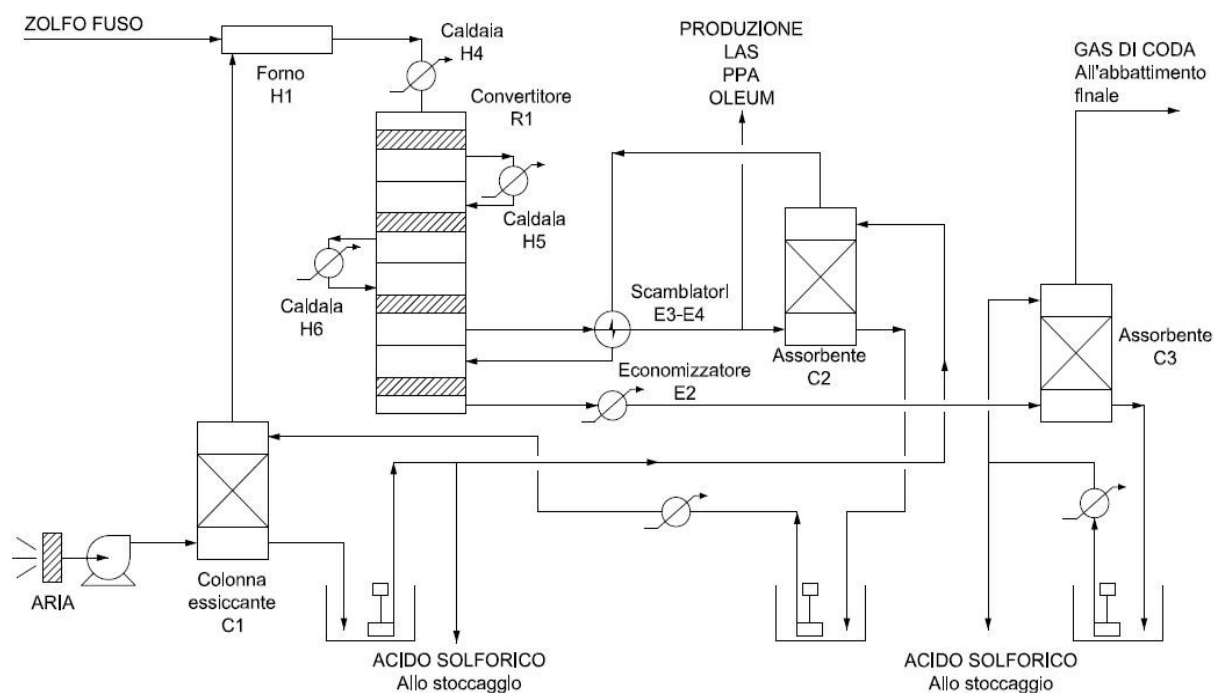


Figura 1.1 Schema delle unità dell'impianto per la produzione di acido solforico

Lo zolfo liquido (130°C), dopo essere stato filtrato, viene prelevato mediante una pompa volumetrica a pistoni, di cui si può modificare la frequenza per aumentare o diminuire la portata di zolfo, e inviato al bruciatore. In ingresso nel forno a muffola (H1), lo zolfo viene polverizzato da un getto d'aria compressa essiccata a 6 bar; l'ossidazione dello zolfo a SO₂ avviene grazie all'ingresso nel forno di un flusso d'aria, aria primaria, precedentemente deumidificata nella torre C1 con acido solforico. All'uscita del forno i gas contengono circa il

10% di SO₂, tracce di SO₃, e si trovano ad una temperatura che si aggira attorno ai 1000 – 1100°C: questa percentuale di SO₂ nei gas all'uscita del forno permette di avere un rapporto molare SO₂:O₂ di poco inferiore a 1, in modo da far avvenire nel migliore dei modi la successiva ossidazione a SO₃, lavorando con un leggero eccesso di ossigeno.

Prima di entrare nella torre di catalisi i gas hanno bisogno di essere raffreddati; il flusso gassoso passa così attraverso uno scambiatore a fascio tubiero (H4), raffreddandosi fino a 410-420°C, e producendo al contempo vapore da mandare in turbina. Ora i gas sono pronti per l'ingresso nella torre di catalisi.

In figura 1.2 è riportato il reattore: come possiamo notare, la conversione dell'anidride solforosa a solforica viene ottenuta in quattro stadi all'interno del reattore catalitico. La reazione è la seguente:

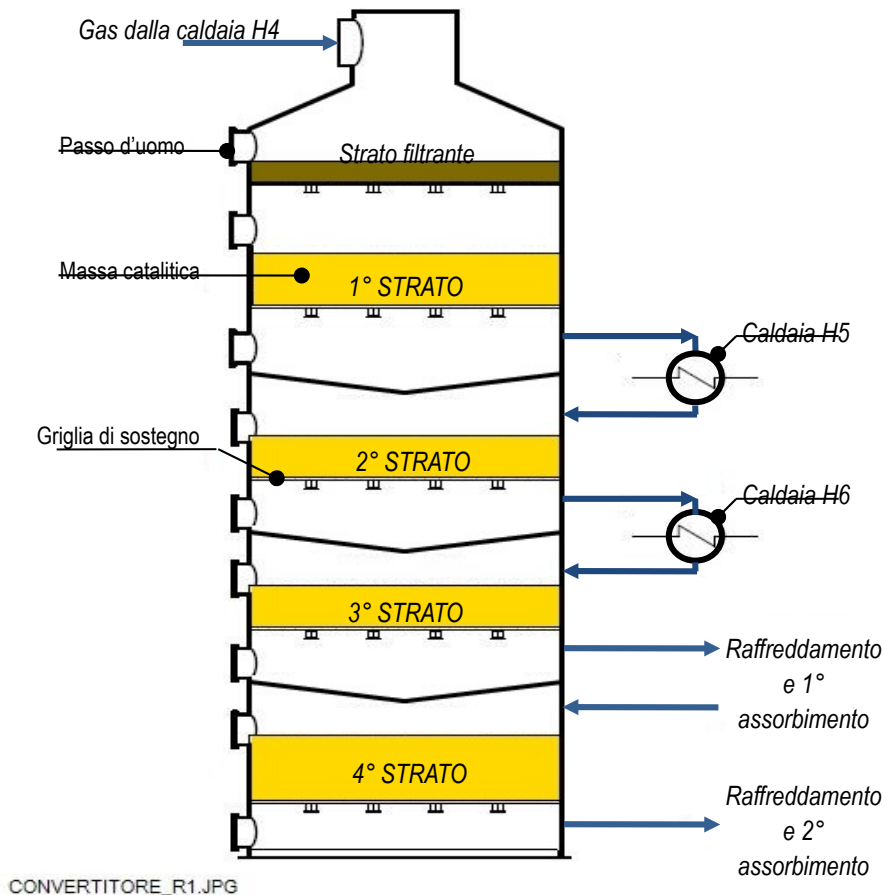


Figura 1.2 Schema della torre di catalisi

La reazione avviene in fase eterogenea mediante l'utilizzo di catalizzatore a base di pentossido di vanadio. Il letto catalitico è costituito da uno strato di catalizzatore di varie pezzature e forme adagiato alla rinfusa su di una griglia di supporto; il flusso gassoso attraversa lo strato catalitico dall'alto al basso ad una velocità ottimale per garantire il giusto tempo di contatto. L'ossidazione da SO_2 a SO_3 è una reazione esotermica, reversibile e d'equilibrio con conversione che diminuisce all'aumentare della temperatura. Per questo motivo ad ogni passaggio la reazione giunge pressoché all'equilibrio ed i gas devono essere raffreddati per poter incrementare la conversione allo strato successivo.

A monte del primo stadio è inserito uno strato filtrante composto da massa di catalizzatore esausto con lo scopo di trattenere le polveri, prolungando così la vita del catalizzatore. Questo filtro, una volta intasato, può essere by-passato mediante una linea dedicata.

Tra primo e secondo stadio, e tra il secondo ed il terzo, la corrente di gas viene raffreddata facendola passare in due scambiatori di calore, dove viene generato vapore a 40 bar che alimenterà la turbina.

All'uscita del terzo stadio il gas contiene il 9,2-9,5% di SO_3 e può essere inviato alla colonna di assorbimento C2 per la produzione di acido solforico (alla concentrazione dell'azeotropo, 98,5-98,7%) o nella C4 per la produzione di oleum; in figura 1.3 è riportato lo schema della sezione per la produzione di oleum. L'acido solforico alla concentrazione dell'azeotropo proveniente dal serbatoio D2, posto al di sotto della torre C3, incontra parte del flusso gassoso proveniente dal terzo stadio per formare appunto oleum, ovvero una miscela di acido solforico puro e SO_3 , con una concentrazione di anidride solforica del 20%: l'oleum trova impiego nel campo della preparazione di esplosivi e nell'industria delle vernici.

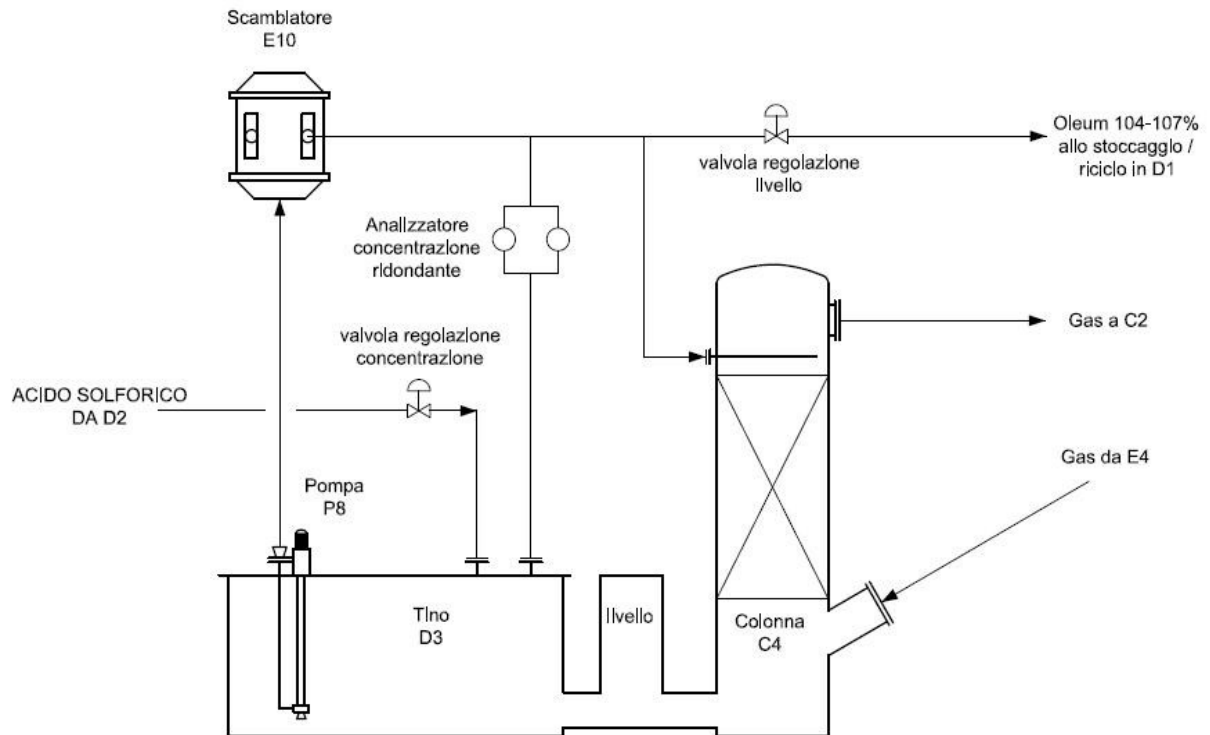


Figura 1.3 *Schema della sezione oleum*

Parte dei gas possono anche essere inviati alla colonna in vetro C8 per la produzione di acido puro per analisi (PPA) e all'unità di solfonazione per la produzione dell'acido alchil benzen solfonico (LAS). In figura 1.4 è riportato lo schema della sezione per la produzione di acido solforico puro per analisi.

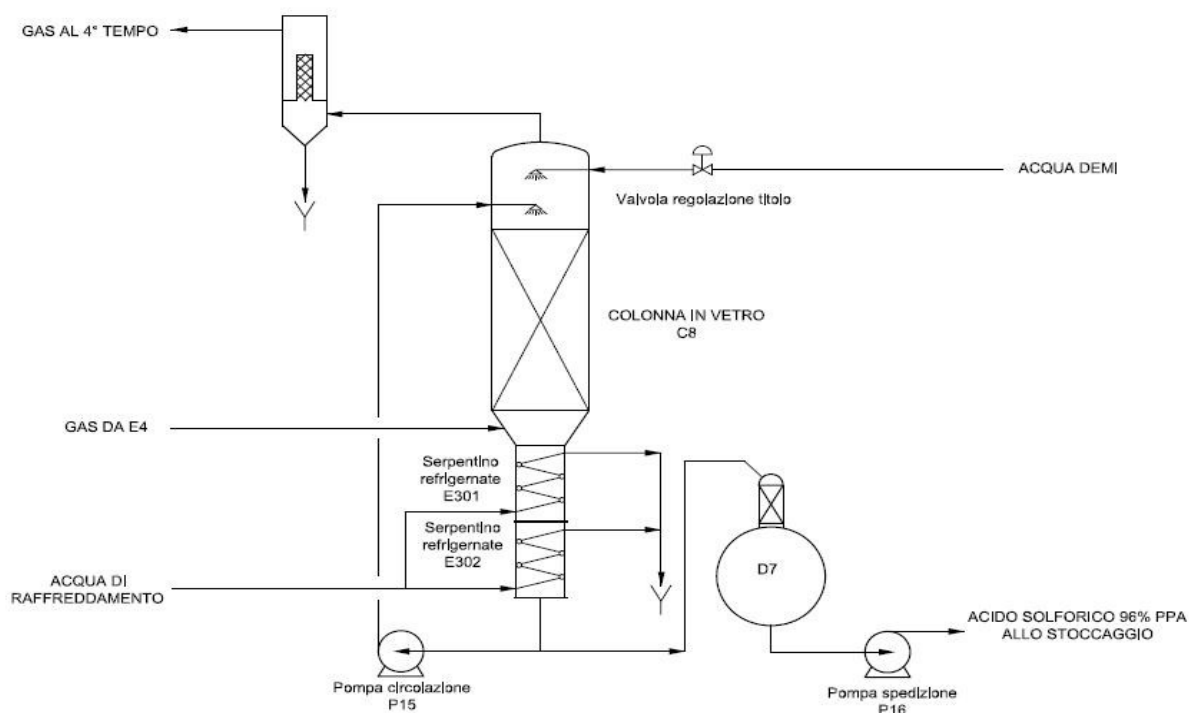


Figura 1.4 Schema della sezione PPA

Prima di essere avviato a queste sezioni il gas passa attraverso due scambiatori, E3 ed E4, ove si raffredda da 470°C fino a 180-200°C riscaldando i gas freddi che escono dalla C2 (figura 1.1). Infatti i gas in uscita dal 1° assorbimento, a 80°C e con meno dell'1% di SO₂, devono essere riscaldati per entrare nel quarto stadio a circa 390°C: all'uscita, prima di inviare il gas al secondo assorbimento, che avviene nella colonna assorbente C3, lo si raffredda fino a 155-160°C in un economizzatore (E2) che preriscalda l'acqua di alimentazione della caldaia ad alta pressione, portandola ad una temperatura di 230-240°C.

La conversione totale della SO₂ in SO₃ è superiore al 99%.

In tabella 1.1 sono riportate le temperature in ingresso e in uscita da ognuno dei 4 letti catalitici e le rispettive percentuali di conversione.

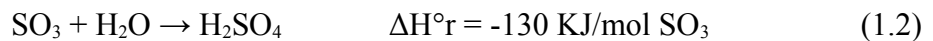
Tabella 1.1 Temperature e resa di conversione per ognuno dei quattro letti catalitici

LETTO CATALITICO	T _{in} (°C)	T _{out} (°C)	RESA DI CONVERSIONE
1° tempo	410	620	65 %
2° tempo	440	500	85 %
3° tempo	440	470	92 %
4° tempo	390	425	> 99 %

La sezione di assorbimento dell'anidride solforica è composta da cinque colonne a corpi di riempimento. La prima, denominata C1, è la colonna essiccante per l'aria di processo alimentata al forno di combustione; l'essiccamento dell'aria avviene attraverso l'assorbimento dell'acqua da parte dell'acido solforico concentrato in circolazione. La seconda, C2, è la colonna assorbente principale posta in uscita dal terzo strato catalitico; in tale colonna viene prodotta la maggior parte dell'acido solforico per assorbimento dell'anidride solforica da parte dell'acido solforico in circolazione. Nella terza colonna, C3, avviene l'assorbimento finale; la SO₃ convertita nel quarto strato catalitico è assorbita con acido solforico concentrato. Altre due colonne lavorano in parallelo alla C2 per la produzione di oleum e per la produzione di acido solforico puro per analisi (al 96%).

In tutte le colonne i gas entrano dal basso ed incontrano in controcorrente l'acido solforico che entra dalla testa e viene distribuito sul riempimento: l'assorbimento dell'anidride solforica avviene quasi completamente, a meno di tracce che dipendono dalle condizioni di equilibrio.

La reazione di assorbimento dell'anidride solforica è la seguente:



è fortemente esotermica motivo per cui viene condotta operando con una grossa portata di acido solforico in circolazione; il calore di reazione viene asportato mediante scambiatori di calore che utilizzano acqua in circuito chiuso raffreddata mediante torri refrigeranti.

Le colonne C1, C2 e C3 sono in acciaio al carbonio rivestite in materiale antiacido e refrattario. Il rivestimento consente da una parte di limitare la corrosione del metallo e dall'altra di abbassare la temperatura della parete metallica mantenendola al di sotto dei 40°C; al di sotto di questa temperatura l'acido solforico a concentrazioni superiori al 96% determina un tasso di corrosione minimo per l'acciaio al carbonio. Il riempimento è costituito da corpi in ceramica disposti alla rinfusa e di diverse pezzature e forme.

Per il trattenimento dei trascinamenti di liquido da parte del gas che esce dall'alto delle colonne C1 (essiccante) e C3 (assorbente finale) è installato un demister, ovvero una massa filtrante costituita da filo in acciaio intrecciato che ha lo scopo di trattenere le gocce.

Nella colonna principale C2 è installato un sistema a "candele" filtranti, molto più performante dei demister per il trattenimento oltre che delle gocce di liquido trascinate dal

flusso gassoso anche delle nebbie di acido che si formano per contatto tra SO_3 gassosa con l'umidità residua dei gas di processo.

Circolando nella prima torre assorbente C2 l'acido tende a saturarsi di SO_2 , ancora presente in notevole quantità nel flusso gassoso proveniente dal terzo stadio. Perciò, dopo averlo raffreddato, viene inviato alla colonna C1 dove, incontrando l'aria umida, si ottiene il duplice risultato di essiccare l'aria da inviare al forno e strippingare la SO_2 , che ritorna al forno, ottenendo un recupero totale dell'anidride solforosa.

La colonna per la produzione dell'oleum, C4, funziona in serie alla C2: parte del flusso gassoso in uscita del terzo stadio viene diretto verso la C4, a corpi di riempimento. Il gas in uscita, che contiene ancora il 4% di SO_3 , viene riunito a quello proveniente dal terzo stadio ed inviato alla colonna C2.

Poiché anche questo è un processo esotermico, si utilizza uno scambiatore per raffreddare l'oleum prodotto.

La sezione per la produzione dell'acido solforico PPA è uno dei componenti dell'impianto che può funzionare in maniera discontinua senza che il resto dell'impianto ne risenta.

L'acido puro per analisi è un acido solforico al 96% praticamente esente da metalli; a tal fine l'assorbimento della SO_3 avviene in una colonna in vetro e tutte le linee sono in vetro o in PVDF, un polimero fluorurato, per evitare contaminazioni. I serbatoi di stoccaggio sono anch'essi rivestiti in vetro.

L'unità funziona in parallelo all'assorbente C2: parte del flusso gassoso in uscita dal terzo tempo viene diretto verso la colonna in vetro C8, a corpi di riempimento, ove ricicla acido puro prelevato dal fondo colonna. Il gas in uscita viene indirizzato verso il quarto tempo riunendosi con quello proveniente dalla C2.

L'assorbimento dei gas avviene sia grazie all'acqua contenuta nell'acido in riciclo (la cui portata è sempre mantenuta costante) sia con l'aggiunta di acqua nella sommità della colonna, utile per mantenere il titolo di acido costante. Nel serbatoio ove giunge l'acido viene insufflata aria essiccata per rimuovere la SO_2 disciolta.

Inoltre, una parte dei gas ricchi in SO_3 uscenti dal terzo stadio vengono prelevati a monte della colonna C2 di assorbimento, dove si trovano a circa 200°C e contengono circa il 9% v/v

di SO_3 , e inviati all'unità di solfonazione dell'alchilbenzene per la formazione del LAS (acido alchil benzen solfonico), un tensioattivo anionico utilizzato nell'industria della detergenza.

CAPITOLO 2

TRATTAMENTO DEI GAS DI CODA

Per quanto riguarda l'impianto di produzione di acido solforico, il principale gas da abbattere è la SO_2 : il limite previsto dalla normativa vigente è di 600 mg/Nm^3 , corrispondenti a 210 ppm, soglia che senza un apposito abbattimento, e con l'impianto di produzione a pieno regime, si supererebbe di gran lunga.

Lo scopo dell'unità è quello di trattare i gas provenienti dalla colonna di secondo assorbimento (C3), al fine abbattere l'anidride solforosa fino ad un valore inferiore ai 600 mg/Nm^3 .

L'anidride solforosa è un gas incolore, dall'odore pungente e irritante. In atmosfera la sua presenza è accompagnata da quella dell'anidride solforica; infatti la SO_2 può essere trasformata in SO_3 mediante processi indotti dall'irraggiamento solare. In atmosfera la presenza di SO_3 come tale è a sua volta condizionata dalla concentrazione di vapore acqueo; in combinazione con questo essa forma infatti facilmente acido solforico. Proprio per questo motivo il biossido di zolfo presente in atmosfera è il principale responsabile delle cosiddette "piogge acide".

L'anidride solforosa è caratterizzata da una accentuata azione irritante per le vie respiratorie e per gli occhi: una concentrazione pari a 3-5 ppm viene immediatamente rilevata all'olfatto; una concentrazione pari a 8-12 ppm produce irritazione delle mucose nasali e della gola; tosse e lacrimazione insorgono ad una concentrazione di 20 ppm circa. Concentrazioni maggiori risultano tanto irritanti che non è in generale possibile resistervi a lungo allo stato cosciente.

Essa rappresenta l'inquinante atmosferico per eccellenza essendo il più diffuso, uno dei più aggressivi e pericolosi e di gran lunga quello più studiato ed emesso in maggior quantità dalle sorgenti antropiche.

Fino al 2006, quando ancora il limite per le emissioni di SO_2 era fissato a 1200 mg/Nm^3 , i gas uscivano direttamente dal camino posto sulla torre C3: ma come evidenziato in tabella 2.1, mentre i valori delle emissioni di acido solforico erano ben al di sotto del limite consentito di

70 mg/Nm³, i valori dell'anidride solforosa scaricata in atmosfera erano decisamente maggiori della soglia di 600 mg/Nm³ che sarebbe entrata in vigore proprio a partire da quell'anno.

Tabella 2.1 Valori delle emissioni di SO₂ e H₂SO₄ antecedenti il 2006

Data	SO ₂ (mg/Nm ³)	H ₂ SO ₄ (mg/Nm ³)
Febbraio 2003	561	7,1
Dicembre 2003	1138	27
Dicembre 2004	1142	22

È evidente che si rendeva necessaria una modifica per poter rispettare i limiti della normativa che da lì a poco sarebbe entrata in vigore: non sarebbe più stato sufficiente liberare direttamente i gas in atmosfera in seguito al doppio assorbimento, ma bisognava mettere a punto un opportuno sistema di abbattimento della SO₂.

Siccome l'assorbimento è inteso come un'operazione di eliminazione di un inquinante, deve essere chiara la destinazione di quell'inquinante una volta assorbito. Si può scegliere di smaltire la soluzione assorbita tal quale, di smaltirla dopo trattamento di distruzione dell'inquinante, di riutilizzarla tal quale o di recuperare l'inquinante come materia seconda, attraverso dei processi a recupero.

Per quanto riguarda le tecnologie per la desolforazione, la maggior parte di questi processi implica il contatto di sostanze con il gas esausto, che permette di ottenere il trattenimento dell'SO₂ in una fase liquida o solida, mediante reazione chimica o assorbimento. In entrambi i casi, il prodotto ottenuto viene generalmente scaricato come scarto e per questo il materiale desolforante utilizzato deve avere almeno tre caratteristiche di base:

- trattenere in modo molto stabile la SO₂;
- non essere tossico o pericoloso;
- basso costo.

La prima analisi deve definire:

- il tipo di processo
- il solvente utilizzato
- il tipo di impianto di assorbimento.

2.1 Tipo di processo desolforante

Per controllare le emissioni di anidride solforosa, sono stati introdotti diversi ed efficaci metodi di desolforazione (a umido, a secco, a semisecco). La rimozione della SO₂ nei gas coi processi a secco e con metodi catalitici (CuO, Al₂O₃) ha avuto un grande interesse, ma questi metodi presentano anche notevoli svantaggi, come ad esempio le polveri che si possono depositare sul catalizzatore e quindi renderlo inefficace, le basse rese dovute alla forte resistenza solido-gas, l'elevato costo dei catalizzatori.

Per questo motivo recentemente hanno preso sempre più piede gli assorbimenti condotti con un liquido, che ha efficienza maggiore.

Un buon liquido (o soluzione) deve controllare la temperatura della corrente gassosa, e allo stesso tempo avere anche una bassa tensione di vapore, nonché un'elevata resistenza termica e chimica.

2.1.1 Processi a umido

I sistemi di desolforazione a umido sono i più impiegati: nella versione più tipica il gas attraversa un separatore con una miscela acquosa di calce e/o calcare.

In tali processi l'anidride solforosa presente nei gas reagisce formando solfito e solfato di calcio: nella maggior parte dei processi è prevista la scarica controllata dei fanghi che si formano, contenenti il prodotto finale che è il gesso CaSO₄, o delle polveri.

Lo schema della reazione è il seguente:



La miscela viene spruzzata in torre di reazione in controcorrente ai gas; nel processo i gas si raffreddano sensibilmente e può essere necessario un loro modesto riscaldamento per favorirne il naturale percorso lungo il cammino. La miscela liquida si raccoglie sul fondo della torre, da cui viene aspirata tramite pompe e quindi riciclata.

Il problema principale degli impianti di desolforazione a umido è la possibilità di formazione di incrostazioni e di ostruzione degli ugelli nella torre di reazione: occorre perciò garantire una diluizione sufficiente con acqua, a seconda del contenuto di SO₂ nei gas.

Da notare che la precipitazione della fase solida richiede un certo tempo, e quindi deve essere lasciata decantare in un apposito serbatoio prima del riciclaggio.

L'uso di un sorbente abbondantemente disponibile e poco costoso (calce o calcare), la produzione di prodotti di risulta riutilizzabili (il gesso), l'affidabilità e l'efficienza raggiunte (oltre il 90%) sono le caratteristiche principali di questa tecnologia.

Il sistema comporta però rischi di inquinamento del suolo e richiede ampie ed attrezzate superfici di stoccaggio data la massa di calce/calcare in alimento e gesso come prodotto da movimentare.

Un altro metodo di desolforazione a umido consiste nel far assorbire la SO_2 contenuta nei gas in una soluzione contenente una sostanza alcalina, come ad esempio soda caustica o solfito di sodio, sfruttando in questo modo l'equilibrio acido base. Il gas incontra in controcorrente la soluzione alcalina; il prodotto si deposita sul fondo della torre di assorbimento, mentre i gas esausti vengono scaricati in atmosfera. Anche in questo caso il vantaggio è, oltre all'efficienza del metodo, l'ottenimento di un prodotto che può essere riutilizzato come materia prima secondaria, evitando così il grosso problema di gestire rifiuti da smaltire.

2.1.2 Processi a secco

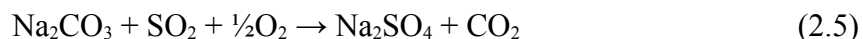
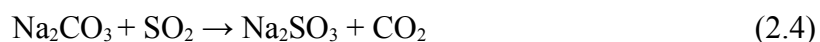
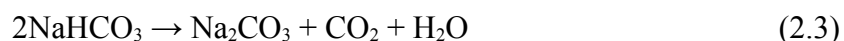
Un'alternativa è la desolforazione a secco.

Il reagente è generalmente calce allo stato di polvere secca. La reazione con l'anidride solforosa determina la formazione di composti che, sotto forma di polveri, vengono recuperati tramite elettrofiltri o filtri a manica. Il processo prevede l'iniezione di un sorbente a base di calcio o di sodio nei condotti fumi per la captazione del particolato, un filtro a maniche o un elettrofiltro.

A differenza del sistema a umido, l'atomizzazione è spinta fino alla produzione di particelle estremamente piccole, le quali solidificano come solfito e solfato di calcio, e sono rimosse mediante un sistema di filtri; in parte possono essere riciclate con l'aggiunta di sostanze alcaline (ad esempio CaO , MgO , K_2O , Na_2O).

Il materiale di scarto è allo stato secco pulvirulento e perciò più facilmente smaltibile rispetto al residuo fangoso dei sistemi a umido: l'efficienza di desolforazione è però inferiore rispetto al sistema precedente (<80% di asportazione dell' SO_2).

Nel caso si utilizzi bicarbonato di sodio come sorbente le reazioni sono le seguenti:



Il bicarbonato si decompone a carbonato per effetto della temperatura (2.3); dopodiché la superficie esterna delle particelle di carbonato reagisce con la SO_2 per formare solfito e solfato di sodio (2.4 e 2.5). Il processo si caratterizza per il basso costo di investimento e per la semplicità; l'efficienza di abbattimento della SO_2 è però relativamente bassa (in genere non più del 50%), come pure è bassa l'utilizzazione del reagente se non si effettua il riutilizzo dei prodotti di reazione. Questo implica che una percentuale elevata (70 –85%) del sorbente iniettato è captata dall'elettrofiltro e poi viene messa in discarica con le ceneri.

I processi emergenti mirano ad ottenere un'efficienza di abbattimento della SO_2 di 90 – 95%; il ricircolo del sorbente già utilizzato è stato di recente adottato in molti processi per migliorare l'utilizzazione del reagente e l'efficienza di abbattimento della SO_2 . In pratica i solidi raccolti dall'elettrofiltro o dal filtro a maniche vengono iniettati nei condotti fumi per dare al sorbente non reagito la possibilità di reagire con la SO_2 .

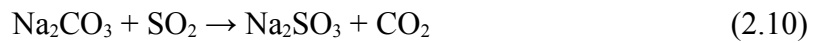
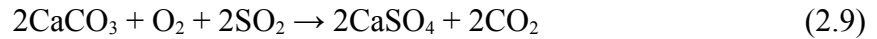
Un altro esempio può essere il processo a secco su catalizzatore a base di ossido di rame, che si svolge secondo i seguenti schemi di reazione:



Il gas da depurare è introdotto nel reattore catalitico e produce il solfato di rame (2.6).

Quando tutto l'ossido di rame è stato trasformato in solfato, si immette un flusso di gas idrogeno nel reattore che porta alla formazione di rame metallico e SO_2 (2.7), la quale può essere recuperata e quindi trasformata in acido solforico. Il rame metallico viene poi ossidato in corrente d'aria e trasformato nella sua forma attiva (2.8).

Altri metodi utilizzati per la rimozione della SO_2 prevedono la reazione con basi solide quali il carbonato di calcio e di sodio secondo le seguenti reazioni:



L'utilizzo dei processi a secco sta via via diminuendo per lasciar spazio ai processi a umido, i quali hanno una maggiore efficienza di abbattimento.

2.1.3 Processi a semisecco

Il sistema di desolforazione a semisecco è il secondo processo al mondo come diffusione dopo il processo ad umido. Il processo utilizza una sospensione di idrossido di calcio (calce idrata) per abbattere la SO_2 presente nei fumi. Il reagente si presenta in soluzione acquosa, ma il contenuto di acqua è limitato in modo da consentire l'evaporazione completa della parte acquosa e l'ottenimento di un prodotto di risulta in polvere. In generale, questi processi utilizzano solo sorbenti a base di calcio, ovvero calce oppure idrossido di calcio.

La definizione di semi-secco deriva dall'utilizzo di una soluzione acquosa, dosata però in modo tale da consentire la completa evaporazione dell'acqua all'interno della torre di assorbimento, così da poter trattare, come materiale di risulta, polvere secca. La calce è atomizzata nel reattore sotto forma di particelle finissime; il calore di reazione consente quindi l'evaporazione dell'acqua. Il tempo di permanenza consente alla SO_2 di reagire con la calce per formare una miscela secca di solfati e solfiti.

Per questo metodo sono richiesti efficienti sistemi di controllo e raccolta del particolato, quali i precipitatori elettrostatici ed i filtri a manica, data la natura polverulenta dei residui. L'efficienza dei processi a semisecco in uso raggiunge rimozioni oltre il 90%, con punte fino al 95%.

Sia i sistemi a umido che quelli a secco producono rilevanti quantità di fanghi o polveri, che pongono problemi di gestione e di stoccaggio.

Nel caso di sistemi ad umido, la gestione dei fanghi è più costosa rispetto al caso delle polveri.

Nel caso di sistemi a secco, la gestione di discariche a cielo aperto di materiali pulvirulenti implica la possibilità di trascinamento del particolato nelle aree circostanti per azione del vento, e la possibile acidificazione del suolo e delle falde acquifere conseguente

all'infiltrazione dell'acqua piovana attraverso la discarica; a tale problema si può porre rimedio ricoprendo il fondo della discarica con materiale impermeabile, soluzione che però risulta costosa.

2.1.4 Processi a circuito chiuso

Al fine di risolvere radicalmente il problema della desolfurazione, sono stati sviluppati sistemi a circuito chiuso capaci di produrre SO_2 concentrata o zolfo elementare, o anche acido solforico puro, e di non presentare sottoprodotti di processo: un tipico esempio è il sistema Wellman-Lord.

In questo processo si utilizzano soluzioni non sedimentanti di sostanze alcaline (generalmente NaOH o Na_2SO_3), che sono molto efficaci nell'assorbire l'anidride solforosa.

Il gas viene raffreddato e inviato al reattore, dove si spruzza una soluzione acquosa di una delle suddette sostanze alcaline e avviene la reazione di produzione di bisolfito di sodio, il quale è poi inviato ad un serbatoio di stoccaggio: da questo, una portata costante è inviata ad un evaporatore – separatore, in cui è fornito l'apporto termico necessario per la reazione di rigenerazione del solfito di sodio o della soda. La soluzione con solfito cristallizzato o con soda viene raccolta e riciclata; l'anidride solforosa disciolta nell'acqua viene separata da questa in un condensatore – separatore: da questo escono SO_2 concentrata ed acqua, anch'essa riciclata per la preparazione del reagente acquoso. Pertanto il ciclo è chiuso ad eccezione dei reintegri di acqua e solfito sodico/soda.

I pregi sono evidenti: recupero quasi totale della SO_2 , diminuzione delle emissioni della stessa, una migliore resa per l'impianto. Tuttavia, i difetti sono anch'essi rilevanti: costo superiore dell'impianto e dei reagenti, consumo di energia superiore.

2.2 Tipo di solvente

Le caratteristiche importanti del solvente, per verificarne l'adattabilità al processo sono:

- la tensione di vapore alla temperatura di esercizio
- le caratteristiche chimico-fisiche
- la tossicità o pericolosità
- la tensione di vapore dell'inquinante disciolto nel solvente in funzione della temperatura
- la solubilità dell'inquinante nel solvente

- il costo
- la possibilità di utilizzo come materia seconda delle soluzioni.

2.3 Tipo di impianto di assorbimento

Definite le concentrazioni dell'inquinante nel flusso gassoso entrante ed uscente dallo stadio di assorbimento e definite le condizioni di equilibrio del sistema, è necessario scegliere il metodo di contatto gas-liquido da realizzare. Si può trattare di un impianto a singolo stadio, a multiplo stadio in controcorrente o in equicorrente, ecc. La scelta che permette la massima efficienza di assorbimento, a pari consumo di solvente e numero di stadi, è il sistema controcorrente, realizzato generalmente in colonne di assorbimento nelle quali il liquido entra dall'alto e scende a contatto controcorrente con il gas che è entrato dal fondo.

Per ottenere la maggior superficie di contatto tra liquido e gas, all'interno della colonna si possono usare diverse soluzioni:

- atomizzazione: si realizza nelle torri spray facendo fuoriuscire il solvente in pressione da appositi ugelli che formano gocce di diametro < 1 mm
- piatti di gorgogliamento: soluzione nota per le colonne di distillazione, trova una minore applicazione nei processi di assorbimento per le tipiche oscillazioni di portata del gas;
- riempimento disordinato: la colonna viene riempita con materiali a grande superficie specifica, che viene completamente bagnata dal liquido;
- riempimento ordinato: la tecnica è analoga al punto precedente, ma il riempimento è costituito da griglie, reti o garze già prodotte in pacchi da inserire nelle colonne. Sono più costosi dei riempimenti disordinati, ma hanno il vantaggio di garantire l'operabilità della colonna in un ampio range di portata di solvente e di avere un'efficacia di scambio di materia notevolmente superiore.

Per quanto riguarda invece la tipologia della torre di assorbimento vera e propria, la desolfurazione ad umido offre tre schemi fondamentali.

2.3.1 Torre a vuoto

La soluzione liquida è introdotta nella torre vuota su più livelli attraverso ugelli atomizzatori che consentono il frazionamento del flusso in particelle minutissime; il gas grezzo è introdotto dal fondo della torre e, con moto ascendente, incontra le particelle liquide nella zona superiore della torre, dove avviene l'assorbimento; il gas procede poi verso lo sbocco superiore, mentre le particelle di reazione precipitano nella zona inferiore, dove si raccolgono.

L'efficienza di rimozione è molto elevata.

2.3.2 Torre a riempimenti

La torre di assorbimento incorpora al suo interno delle griglie, impaccettate su più livelli, poste trasversalmente alla direzione del flusso del gas. Tali componenti hanno lo scopo di consentire un'omogenea distribuzione del solvente liquido lungo la superficie di passaggio della torre, onde ottenere una maggiore efficienza di rimozione; il solvente, introdotto nella torre non più da ugelli atomizzatori ma da semplici condotti di distribuzione, cadendo per gravità incontra i pacchi di griglie e si distribuisce uniformemente su di essi; il gas, entrante dalla parte alta della torre in equicorrente con il solvente, attraversando le griglie entra in intimo contatto con il liquido, consentendo elevati livelli di abbattimento. Nella zona inferiore della torre, infine, il gas fluisce verso il demister, mentre la soluzione si deposita accumulandosi sul fondo della torre.

2.3.3 Torre a doppio stadio

Si utilizza specialmente per la produzione di gesso.

La torre è fisicamente divisa in due zone: la superiore dedicata all'assorbimento, l'inferiore all'ossidazione dei solfiti. Il flusso di gas è diretto dal fondo alla cima della torre, mentre il solvente viene spruzzato da ugelli atomizzatori in controcorrente, come nella torre a vuoto, su diversi livelli di distribuzione, ricircolando il liquido raccolto sul fondo della torre e nel serbatoio di alimento calcare. La divisione fisica della torre è realizzata da una vasca di raccolta ad imbuto, posta a metà altezza della torre, che raccoglie i solfiti della zona di assorbimento e li convoglia ad un serbatoio dedicato; il gas fluisce lungo la periferia della vasca di raccolta. La divisione in due stadi consente di ottimizzare i valori del pH, differenziandoli fra assorbimento (pH più alto) e ossidazione (pH più basso) per raggiungere

maggiori livelli di efficienza del processo: tali valori sono ottenuti introducendo calcare di reintegro solo nel ciclo superiore (aumentando quindi il pH) e facendo semplicemente ricircolare la soluzione raccolta nel fondo della vasca nel ciclo inferiore.

Alla Marchi Industriale si è deciso di condurre l'abbattimento a umido, con l'impiego di una soluzione di soda. I motivi che hanno portato a questa scelta sono molteplici: migliore efficienza nell'abbattimento rispetto ai processi a secco, ottenimento di una materia prima secondaria (il bisolfito di sodio), preferibile al gesso in quanto più facilmente inseribile nel mercato; assenza di rifiuti o polveri da smaltire.

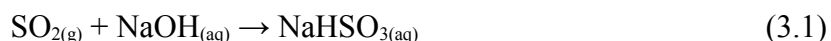
Vediamo ora nel dettaglio il funzionamento di questo sistema d'abbattimento, verificando se sono stati raggiunti gli obiettivi prefissati, ovvero una riduzione della quantità di SO₂ rilasciata in atmosfera e la contemporanea produzione di una soluzione di bisolfito dalle caratteristiche necessarie per poter essere venduto.

CAPITOLO 3

UNITÀ DI ABBATTIMENTO DELLA SO₂ E PRODUZIONE DI BISOLFITO DI SODIO

3.1 Funzionamento dell'unità

Per abbassare la concentrazione di SO₂ nei gas in uscita, l'abbattimento viene condotto mediante lavaggio con una soluzione di soda caustica e la reazione principale coinvolta è:



In tal modo si ottiene un prodotto, il bisolfito di sodio, che non solo non è uno scarto, ma può fruttare introiti all'azienda vendendolo nel mercato. Il bisolfito di sodio è una sostanza largamente utilizzata come conservante, deossigenante e decolorante per il trattamento delle acque; esso è anche usato nel processo di sbiancamento della carta. Le soluzioni acquose sono gialle, con odore caratteristico di anidride solforosa; è classificato irritante per occhi e per le vie respiratorie e nocivo per ingestione. A contatto con acidi o per riscaldamento libera anidride solforosa. In generale, il bisolfito di sodio è un riducente piuttosto forte, e produce solfato di sodio se reagisce con agenti ossidanti.

In figura 3.1 è riportato lo schema della sezione di abbattimento finale dell'anidride solforosa nei gas di sfiato dell'impianto.

La soda caustica viene aggiunta in automatico in base al valore del pH della soluzione in circolazione che dovrà essere di 5,5-6 a regime per la produzione di bisolfito di sodio e di 9-10 nelle fasi transitorie per l'abbattimento dei gas.

La densità della soluzione viene controllata da un misuratore massico posto in linea il quale regola l'immissione di acqua demineralizzata per mantenere una densità di 1300-1350 kg/m³.

L'unità in oggetto, che generalmente produce bisolfito di sodio con continuità, è predisposta anche per trattare le emissioni in situazioni anomale/transitorie riassumibili come segue:

- avviamento dell'impianto di acido solforico (qualunque sia il tipo di fermata precedente);
- bonifica dell'impianto di acido solforico, in particolare in preparazione alla manutenzione straordinaria;
- mantenimento in lieve depressione dell'impianto per interventi durante una fermata "breve".

Per diversificare l'utilizzo della colonna C5 nelle fasi transitorie (aspirazione impianto con abbattimento dei gas $\text{SO}_2 + \text{SO}_3 +$ nebbie acide) e di regime (abbattimento della $\text{SO}_2 +$ produzione bisolfito) la colonna dispone di candele filtranti bypassate a regime ed utilizzate nelle fasi transitorie. A regime quindi i gas passeranno solamente attraverso i demister.

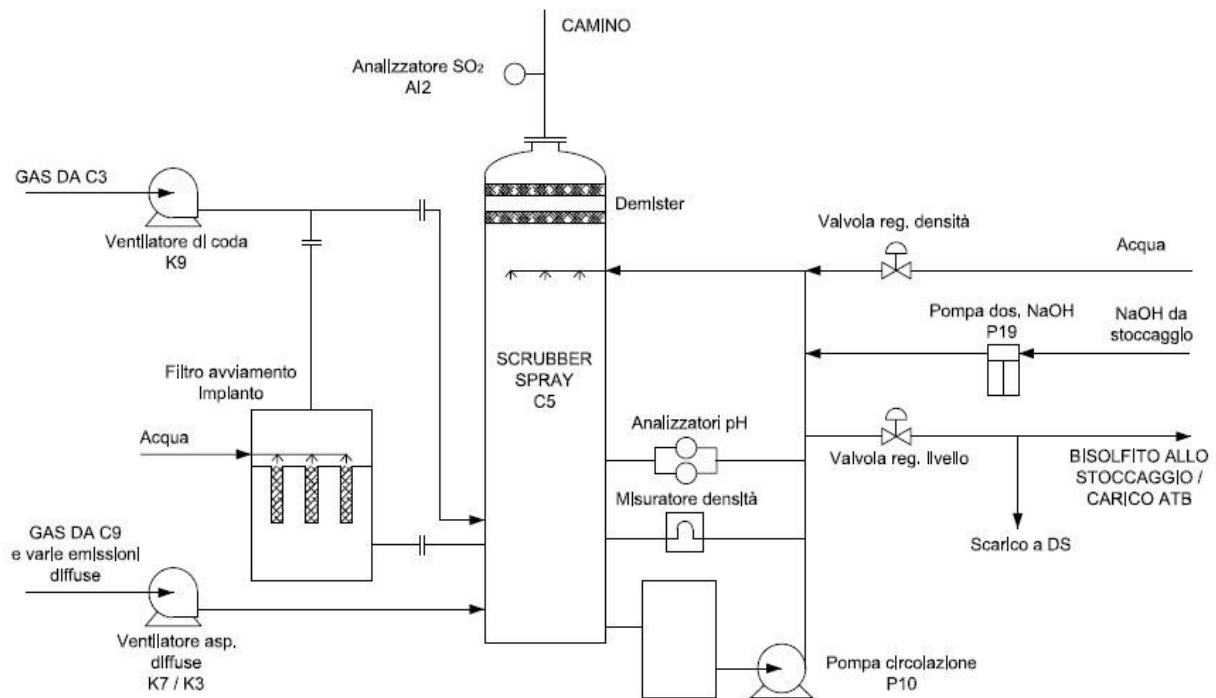


Figura 3.1 Schema dell'unità di abbattimento finale SO_2 / produzione di bisolfito di sodio

L'unità è stata progettata per il funzionamento completamente in automatico sia dal punto di vista dei controlli, sia dal punto di vista delle regolazioni.

I gas provenienti dall'assorbimento nella torre finale C3, aventi un contenuto di SO_2 pari a $1800-2100 \text{ mg/Nm}^3$, alla temperatura di $60-70^\circ\text{C}$, vengono aspirati da un ventilatore per far fronte alle ulteriori perdite di carico derivanti dalla colonna C5, ed immessi in quest'ultima: questa lavora come abbattitore spray e con un'altezza di soluzione di bisolfito minore

possibile (circa 80-85 cm). E' costituita da una serie di distributori con 19 spruzzatori spray al fine di investire tutta la superficie libera della colonna. Sul fondo la tubazione di scarico porta il liquido in un tino di prelievo dal quale una pompa rilancia il liquido agli spruzzatori con una portata di 60-70 m³/h.

Per mantenere la concentrazione richiesta di SO₂ in ingresso alla C5 è possibile agire su di una valvola, posizionata in uscita della torre C2; l'apertura della valvola apporta il sufficiente quantitativo di SO₂ richiesto per mantenere la concentrazione costante, ad esempio con carico dell'impianto ridotto.

Le apparecchiature installate sono:

- un misuratore di densità massico che visualizza la concentrazione della soluzione di circolazione: il valore tipico di densità è di 1300-1350 kg/m³;
- due misuratori di pH, ridondanti; il valore tipico da mantenere è di 5,5-6, sufficiente a mantenere normalmente le emissioni al di sotto dei 600 mg/Nm³. Quest'ultima misura, mediante loop di controllo, determina la portata di soda da immettere in colonna variando la frequenza della pompa dosatrice. La pompa attinge la soda al 50% direttamente dal serbatoio di stoccaggio.
- un regolatore di livello del polmone che mantiene un livello di bisolfito pari a 80-85 cm.

Sulla colonna inoltre ci sono i seguenti elementi:

- due demister in serie per abbattere i trascinamenti
- un misuratore di temperatura dei gas dopo abbattimento
- un misuratore di pressione dei gas dopo abbattimento
- un misuratore di SO₂ a camino.

La colonna C5 dovrà inoltre essere predisposta per abbattere i gas di primo avviamento che potenzialmente potrebbero avere una concentrazione di SO₂ superiore a 2100 mg/Nm³. A tal fine si dovrà portare il pH della soluzione a valori maggiori di 9 e la densità a valori più bassi di 1100 kg/m³.

In tabella 3.1 sono riportati i valori ottimali da tenere sotto controllo per la produzione di bisolfito, garantendo le emissioni al camino entro i limiti previsti.

Tabella 3.1 Valori da rispettare per la produzione di bisolfito

pH soluzione	Livello polmone	Pressione	SO ₂ in ingresso C5
5,5 – 6	80 – 85 cm	1,1 – 1,3 bar	1800 - 2100 mg/Nm ³

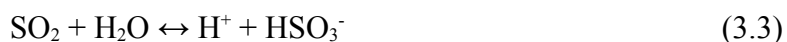
3.2 Assorbimento in colonna

Quando l'anidride solforosa è assorbita in una soluzione di soda, le molecole di SO₂ prima diffondono dalla corrente gassosa all'interfaccia gas-liquido, e poi vengono assorbite nella soluzione stessa. La relazione tra concentrazione in fase liquida e pressione parziale all'equilibrio in fase gas è espressa dalla legge di Henry

$$p_{\text{SO}_2} = H \cdot C_{\text{SO}_2} \quad (3.2)$$

dove p_{SO_2} è la pressione parziale dell'anidride solforosa nei gas, H la costante di Henry e C_{SO_2} la concentrazione della SO₂ in soluzione.

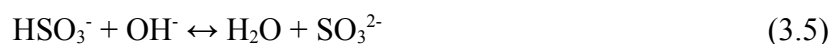
Dopo questa fase di transizione delle molecole di SO₂ in cui si osserva una corrente diffusiva da una fase all'altra, avviene l'idrolisi dell'anidride solforosa



e in seguito una reazione con gli ioni OH⁻:



Gli ioni bisolfito formati reagiscono con ulteriori ioni OH⁻ secondo la reazione:



Nell'assorbimento in controcorrente la soluzione di soda viene introdotta dall'alto della colonna, mentre la corrente gassosa dal basso. Il risultato è che nella parte superiore della colonna di assorbimento la soluzione viene a contatto con un flusso di gas povero in SO₂, dato che la maggior parte è stata assorbita e ha reagito nella parte bassa della colonna. Essendo la soda una base forte, essa in soluzione si dissocia completamente in Na⁺ e OH⁻, e nella parte superiore della colonna, dove incontra un flusso di gas povero in SO₂, presenta un surplus di

ioni OH^- rispetto alla quantità di SO_2 assorbita; le molecole di SO_2 si dissolvono quindi nel liquido e reagiscono secondo le equazioni 3.4 e 3.5, per dare la reazione totale



Man mano che il liquido scende attraverso la colonna, la concentrazione degli ioni OH^- decresce, e con essi il pH. La reazione 3.6 decorre completamente in ambiente basico, fino ad un pH di circa 8.5. In seguito, col diminuire del pH, gli ioni solfito si idrolizzano per dare nuovamente ioni OH^- , secondo la reazione inversa della 3.6, mentre questi ultimi continuano a reagire con la SO_2 (3.4) per dare ioni bisolfito. In questo segmento “centrale” della colonna il pH cala da 8.5 a 4: a questo valore del pH, la quasi totalità degli ioni solfito ha reagito con acqua, e la concentrazione degli OH^- è quasi nulla, in quanto consumati dalla reazione 3.4. Per questo motivo, nella parte inferiore della colonna, dove il pH è molto acido, avviene solo l'idrolisi delle molecole di SO_2 in acqua per dare H^+ e HSO_3^- (3.3).

Ovviamente, solfiti e bisolfiti si formano secondo le reazioni, rispettivamente:



Infine la soluzione acida di bisolfito, con parti di solfiti e solfati, viene prelevata dal fondo.

In figura 3.2 sono riportate le principali reazioni che avvengono durante l'assorbimento della SO_2 nella soluzione di soda nei vari “segmenti” della colonna.

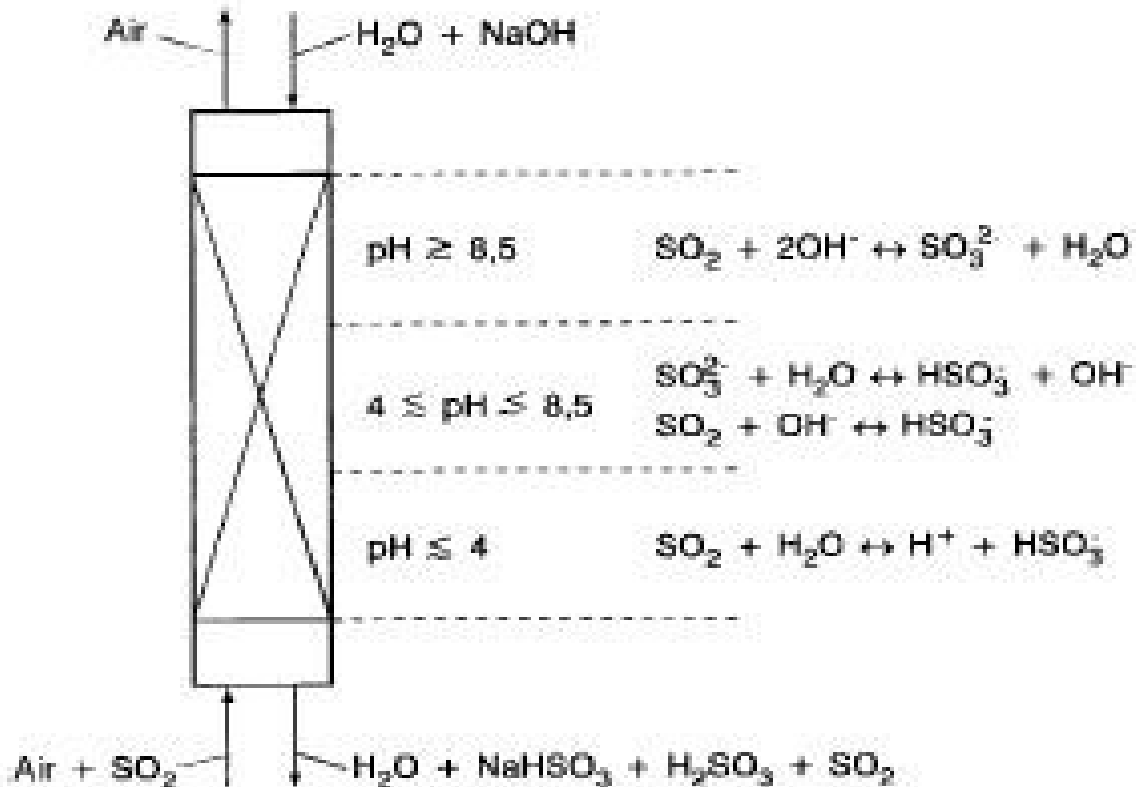


Figura 3.2 Principali reazioni nell'assorbimento dell'anidride solforosa in una soluzione di soda

Le reazioni descritte dalle equazioni 3.3, 3.4 e 3.5, determinano la velocità del trasporto di massa dell'anidride solforosa: ma dato che la reazione tra ioni bisolfito e ioni idrossido (3.5) avviene molto più velocemente rispetto alla formazione di ioni bisolfito (3.4), è proprio quest'ultima a determinare la velocità della reazione delle molecole di SO₂ con gli ioni OH⁻.

La velocità di reazione e l'equilibrio della stessa nella soluzione possono cambiare sensibilmente, a seconda delle condizioni di assorbimento, in particolare riguardo alla concentrazione della soluzione con soda e alla temperatura di assorbimento. Se, per esempio, si opera con un forte eccesso di soda, la colonna lavora con un valore del pH molto elevato, e la reazione principale sarebbe descritta dall'equazione 3.6, la quale sarebbe così predominante che la resistenza al trasporto di massa sarebbe data solo dalla fase gas.

Se invece, per assurdo, l'assorbimento avvenisse in acqua, ci sarebbe solamente la diffusione delle molecole di SO₂ dal gas al liquido e l'idrolisi dell'anidride solforosa (3.3), e solo questi processi determinerebbero il trasporto di massa.

Nel processo di desolforazione, dove si può operare con variabili concentrazioni di soda, l'influenza della resistenza al trasporto di massa dell'assorbimento della SO₂ prevale nella fase gas piuttosto che in quella liquida. Inoltre, l'efficienza dell'assorbimento diminuisce con l'aumentare della temperatura.

La presenza di bisolfito di sodio nella soluzione per il processo di desolforazione produce un aumento marcato della diffusività del gas durante il suo assorbimento, specialmente a basse concentrazioni di SO₂. Ciò può essere interpretato alla luce del fatto che, mentre nel caso di assorbimento di SO₂ in acqua gli ioni idrogeno e gli ioni bisolfito prodotti dall'idrolisi si diffondono con la stessa velocità per mantenere a zero la carica elettrica totale, nella miscela SO₂ + NaHSO₃ + H₂O sono presenti invece anche gli ioni Na⁺, che permettono agli ioni H⁺ di muoversi molto più rapidamente, non dovendo più diffondersi con la stessa velocità dei più lenti ioni HSO₃⁻, diffondendosi rapidamente nel "bulk" a spese del flusso in controcorrente degli ioni sodio verso la superficie. È per questo che la velocità dell'assorbimento delle molecole di anidride solforosa in una soluzione acquosa salina è molto maggiore della velocità di assorbimento in acqua pura, specialmente per basse pressioni parziali del gas. Lo stesso vale per soluzioni alcaline, contenenti ioni idrossido OH⁻, altrettanto mobili.

In tabella 3.2 sono riportati i valori dei coefficienti di diffusione delle varie specie presenti nella soluzione di bisolfito.

Tabella 3.2 *Coefficiente di diffusione delle varie specie nella soluzione di bisolfito*

Specie	Coefficiente di diffusione D (m ² /s) a 20°C
SO ₂	1,45 * 10 ⁻⁹
Na ⁺	1,17 * 10 ⁻⁹
H ⁺	8,40 * 10 ⁻⁹
HSO ₃ ⁻	1,21 * 10 ⁻⁹
OH ⁻	5,20 * 10 ⁻⁹

La concentrazione della SO₂ nei gas che arrivano allo scrubber di norma è molto bassa (centinaia o poche migliaia di ppm), e sotto queste condizioni la reazione di idrolisi

dell'anidride solforosa nella soluzione alcalina liquida ha un effetto significativo sulla velocità di assorbimento, che invece sarebbe notevolmente sfavorita da un'elevata percentuale di SO_2 nei gas in ingresso.

Quando la pressione parziale della SO_2 nella fase gas supera il valore di 0,05 atm, la concentrazione degli ioni idrogeno è irrilevante rispetto alle concentrazioni delle altre specie: di conseguenza, la reversibilità della reazione 3.3 non è importante, e le specie che più influenzano la velocità di assorbimento della SO_2 sono HSO_3^- e SO_3^{2-} ; la loro diffusività è più bassa di quella di assorbimento della SO_2 .

Ma quando la pressione parziale della SO_2 nella fase gas è di molto inferiore alle 0,05 atm, come nel caso dei gas che giungono alla colonna di abbattimento, la concentrazione degli ioni idrogeno è confrontabile con le concentrazioni della SO_2 e degli ioni HSO_3^- in prossimità dell'interfaccia gas-liquido. Quindi, la reazione di idrolisi reversibile della SO_2 ha un effetto significativo sulla velocità di assorbimento dell'anidride solforosa: essa diventa tanto più importante quanto la pressione parziale della SO_2 nei gas decresce. Finché quindi la diffusività degli ioni idrogeno è molto più grande di quella dell'anidride solforosa disciolta, questa viene assorbita più velocemente.

3.3 pH ottimale

È stato evidenziato in precedenza che la colonna, in fase di regime, lavora ad un pH che si aggira attorno al 5,5. La scelta del pH di assorbimento dipende da considerazioni sulla solubilità delle specie presenti in soluzione.

In figura 3.1 sono riportate le curve di solubilità della SO_2 , dell' HSO_3^- e dell' SO_3^{2-} in soluzione di soda, al variare del pH.

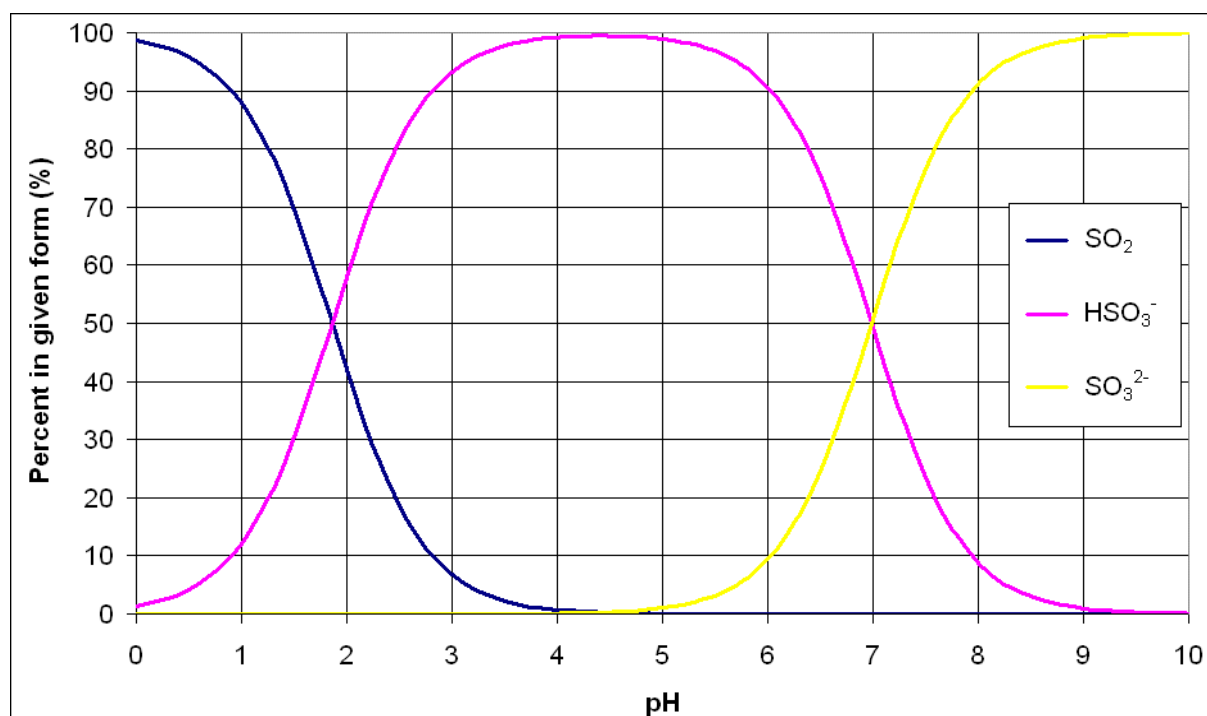


Figura 3.3 Curve di solubilità di SO_2 , HSO_3^- e SO_3^{2-} nella soluzione di soda al variare del pH

Come si può notare, per valori del pH molto elevati (testa della colonna), la quasi totalità degli ioni presenti sono SO_3^{2-} , i quali portano alla formazione di solfito; invece, per valori del pH inferiori a 4, si nota che la concentrazione di SO_2 aumenta molto rapidamente col diminuire del pH: ciò significa che si solubilizza solo parzialmente, e ovviamente non si ha nessun interesse che ciò accada. Infine, nel range intermedio dei valori del pH, si ha la massima percentuale di ioni bisolfito. Questa è proprio la situazione che si vuole ottenere, poiché in tal caso si avrà una maggiore concentrazione di bisolfito di sodio nella soluzione finale. Ecco perché in colonna si opera con un pH che si aggira attorno al 5,5.

3.4 Temperatura di congelamento della soluzione di bisolfito e presenza di solfati

Vanno fatte alcune considerazioni sulle temperature di congelamento di soluzioni di bisolfito di sodio in presenza di solfati, al variare del titolo di SO_2 , per evitare processi di solidificazione delle soluzioni in periodi freddi.

In tabella 3.3 sono riportate le temperature di congelamento di soluzioni di bisolfito al variare del titolo di anidride solforosa e di solfato di sodio.

Tabella 3.3 *Temperatura di congelamento della soluzione di bisolfito al variare della concentrazione di SO₂ e solfato di sodio*

% SO ₂	% Na ₂ SO ₄	T di congelamento (°C)
13,50	3,70	6
16,00	6,50	9
16,70	3,55	5
17,00	4,85	7
17,50	4,45	3
19,00	3,00	-8
20,40	4,00	-9
20,80	6,00	-10

I dati mostrano come la temperatura di congelamento della soluzione di bisolfito cali notevolmente con l'aumentare del titolo di SO₂; anche la concentrazione di solfati influenza la temperatura di congelamento della soluzione, in quanto per valori simili del titolo di SO₂, la temperatura di congelamento aumenta al diminuire della quantità di solfati presenti. Se il titolo di anidride solforosa si aggira attorno al 16-17%, con una concentrazione in solfati del 4-5%, la temperatura di congelamento non è inferiore ai 3°C, cosa che nel periodo invernale può causare dei problemi di non poco conto, in quanto la soluzione potrebbe solidificare; con valori poco più elevati del titolo di SO₂, la temperatura di congelamento cala notevolmente sotto lo zero, evitando così il problema della solidificazione.

Un'elevata concentrazione di solfati risulterebbe poco gradita, in primis perché diminuirebbe la "bontà" del prodotto, dato che un l'aumento di solfati va a discapito della concentrazione di bisolfito, in secondo luogo perché ciò comporterebbe un aumento del punto di congelamento della soluzione.

La presenza di solfati è dovuta principalmente a processi di ossidazione, che trasformano bisolfito e solfito a solfati; quindi un'elevata concentrazione di questi ultimi può essere imputata ad un'elevata concentrazione di ossigeno nei gas che entrano nello scrubber: infatti, la presenza di O₂ nei gas in ingresso colonna si aggira attorno al 6%. Ciò è dovuto al fatto che, per ottenere una buona conversione di SO₂ in SO₃, si è costretti a lavorare con un eccesso d'aria in ingresso forno: questo infatti permette di ossidare tutto lo zolfo entrante nel forno di combustione e di ottenere una resa di conversione nella torre di catalisi superiore al 99%.

Ci si trova così in eccesso di ossigeno nella reazione 1.1, che avviene nella torre di catalisi. Questa rilevante presenza di ossigeno nei gas che arrivano alla C5, inevitabile dato che permette all'impianto di produzione di acido solforico di avere un'ottima efficienza, non può quindi essere trascurata. L'ossigeno assorbito nella soluzione di soda va a trasformare i solfiti in solfati, e ciò comporta un aumento della pressione parziale dell'anidride solforosa, nonché una diminuzione della concentrazione di bisolfito; per limitare al minimo la presenza di solfati, viene spontaneo pensare ad una diminuzione del tempo di contatto tra gas e liquido, anche se ciò comporta un minore assorbimento, e di conseguenza una minore resa per la colonna.

3.4 Evoluzione della colonna di assorbimento

L'unità, progettata sin dall'inizio per il funzionamento completamente in automatico sia dal punto di vista dei controlli, sia dal punto di vista delle regolazioni, ha subito dei cambiamenti nel tempo.

Inizialmente, la colonna constava di un riempimento di 3 metri d'altezza, costituito da anelli in polipropilene, con un volume di liquido nel fondo di circa 2,5 m³: ciò evitava i problemi di cavitazione, ma dava luogo a tempi di contatto gas – liquido molto elevati, il che garantiva un ottimo assorbimento con una resa molto elevata, ma che comportava anche un'ingente presenza di solfati in soluzione. Inoltre, in cima alla colonna erano poste delle candele per l'abbattimento delle nebbie acide e dei trascinamenti di liquido.

Si era notato che si formavano dei solidi sulla superficie delle candele, dovute al contatto tra esse e i gas umidi che trascinano con sé piccole gocce della soluzione: questo comportava corrosioni e incrostazioni, che impedivano il corretto funzionamento delle stesse e ne diminuivano la durata di efficienza. Per porre rimedio a questo inconveniente si è deciso di optare per l'installazione di due demister in serie per l'abbattimento dei trascinamenti, molto più resistenti delle candele, anche se meno efficaci (specialmente per il trattenimento delle nebbie acide); le candele sono state così bypassate e utilizzate solo in caso di avviamento dopo una fermata temporanea dell'impianto. Esse sopportano una portata massima di gas pari a 18000 Nm³/h, quindi è fondamentale bypassarle nelle condizioni di regime, in quanto si ha a che fare con portate maggiori.

Infine, è stato recentemente ridotto il volume di riempimento, diminuendolo man mano fino a portarlo a zero (infatti ora la torre lavora a spray); il volume di liquido sul fondo, invece, è stato portato a circa 0,8 m³, con un livello nel polmone pari a 80 cm. Ciò permette da un lato una riduzione della quantità di solfati dovuta ad un minor tempo di contatto tra il gas e la soluzione, dall'altro però una minore efficienza di abbattimento: ciononostante, i valori di emissione dell'anidride solforosa restano comunque nella norma, e anzi grazie a queste modifiche sono diminuiti, come osservabile in tabella 3.4.

Tabella 3.4 Valori delle emissioni di SO₂ e H₂SO₄ in seguito all'installazione dell'unità di abbattimento

Data	SO ₂ (mg/Nm ³)	H ₂ SO ₄ (mg/Nm ³)
Dicembre 2006	752	12,7
Dicembre 2007	78,2	26,7
Novembre 2009	361	51,6

Nel prossimo capitolo analizzeremo i metodi di misurazione della quantità di anidride solforosa scaricata in atmosfera dal camino, e l'analisi della composizione della soluzione di bisolfito; verificheremo poi, con dei dati attuali, se la colonna d'abbattimento lavora efficacemente o meno.

CAPITOLO 4

METODOLOGIE DI ANALISI E RISULTATI

4.1 Analisi in automatico

Le analisi in continuo dei reflui gassosi in uscita dal camino 3 sono possibili grazie all'installazione di una sonda di prelievo montata direttamente sul camino che aspira in continuo il gas presente, e tramite una linea di trasporto elettroriscaldata viene convogliato all'interno di un armadio pressurizzato dove è installato l'analizzatore Servomex 4900.

Il sistema di analisi di processo per SO₂ è progettato per analizzare un gas di composizione media di SO₂ da 50 a 1200 mg/Nm³, H₂O 3% vol, O₂ 6% vol, N₂ 91% vol, trascinamenti di acido solforico (come nebbie acide) ed SO₃ massima di 70 mg/Nm³. La temperatura del prelievo è di 25-30°C.

Il sistema è composto da una sonda di prelievo elettroriscaldata a 180°C per evitare condensazioni acide con attacco all'apparecchiatura e un sistema di immissione del gas di taratura direttamente nel punto di prelievo. Vi è poi un convertitore a forno per la riduzione dell'SO₃ in SO₂, un gruppo frigorifero ed estrazione condensa per la riduzione della quantità di acqua dal 3% allo 0.3% (per dare una interferenza massima sulla misura della SO₂ di 10 ppm). Il sistema di analisi della SO₂ è a IR: il cuore dell'analizzatore utilizza una cella a raggi infrarossi non dispersivi per misurare l'anidride solforosa, con un range d'analisi di 0-1200 mg/m³ (0-420 ppm).

Parte dell'acqua presente nei gas da analizzare viene letta dall'analizzatore come SO₂. Dunque sarà importante in fase di avviamento e taratura ed anche con cadenza periodica effettuare un controllo ed una correzione diretta sull'analizzatore agendo sul menù di calibrazione impostando il fattore di conversione $2.86 \text{ mg/Nm}^3 \text{ SO}_2 \approx 1 \text{ ppm SO}_2$.

4.1.1 Componenti principali

- Una sonda di prelievo dei gas munita di filtro al carburo di silicio, inserita direttamente nell'effluente gassoso e completa di un'elettrovalvola a due vie per la verifica del circuito dirottando i gas di taratura in sonda.
- Una linea elettroriscaldata di trasporto gas in PTFE controllata da un termoregolatore impostato a 180°C.
- Una linea in PTFE per i gas di test; tramite due selettori posti a fronte quadro è possibile dirottare in sonda i gas di taratura.
- Un armadio condizionato completo di sistema di campionamento e analizzatore.

4.1.2 Componenti del sistema di campionamento

- Un convertitore termico SO_3/SO_2 controllato da un termoregolatore impostato a 600°C e da due termocoppie di sicurezza
- Una linea elettroriscaldata autoregolante a 180°C in PTFE
- Un frigorifero a due chiller con due pompe peristaltiche in grado di abbassare il punto di rugiada fino a una temperatura di 3°C
- Una pompa di aspirazione a membrana completa di valvola by-pass
- Un sensore di condensa completo di contatto di allarme
- Un filtro fine per il trattenimento fine di materiale pulviscolare eventualmente trascinato, con grado di filtrazione 0,1 μ ; può essere pulito saltuariamente o sostituito.
- Un flussimetro 5 lt/min completo di valvola di regolazione
- Un flussimetro 10 lt/min completo di valvola di regolazione per la misura della portata dei gas di taratura in sonda
- Un analizzatore di SO_2 a raggi infrarossi non dispersivi completo di flussimetro e valvola
- Due selettori per dirottare i gas di taratura in sonda
- Tre elettrovalvole a tre vie per la selezione automatica dei gas di taratura
- Tre termoregolatori elettronici per il controllo della temperatura della sonda di prelievo, della linea di trasporto e del convertitore termico SO_3/SO_2 .

Data la possibile presenza di SO_3 è stato installato fra linea di trasporto e frigorifero, uno speciale forno che opera ad alta temperatura per consentire la trasformazione di SO_3 in SO_2 . Il

flusso gassoso così trattato viene inviato allo strumento che rileva la concentrazione di SO_2 , indicata in ppm.

Gli stati e le eventuali anomalie vengono visualizzate su un apposito pannello su fronte quadro e sono nell'ordine:

- Guasto 4900 (possibile danneggiamento dell'elettronica dello strumento oppure di uno o più trasduttori)
- Guasto calibrazione
- Bassa temperatura di linea
- Bassa temperatura sonda
- Bassa temperatura convertitore SO_3/SO_2
- Alta temperatura frigorifero
- Allarme condensa
- Pompa in marcia/blocco

Questa apparecchiatura ha però evidenziato dei problemi, primo fra tutti la formazione di incrostazioni lungo la linea di trasporto che porta al convertitore. Si tratta di un composto solido giallastro, molto difficile da togliere, che intasa il condotto che porta all'analizzatore, il quale di conseguenza rileva spesso una quantità di SO_2 molto bassa, non corrispondente però alla realtà. A cosa sia dovuta la formazione di tali incrostazioni non è ancora ben chiaro; si pensa che la causa sia da ricercare nel trascinarsi (inevitabile) di piccole gocce di bisolfito, gocce che per le loro piccole dimensioni non possono essere trattene dal demister (il quale riesce a trattenere gocce fino al micron di grandezza), e quindi entrano nel condotto formando, nel tratto d'acciaio dell'apparecchiatura, solfati (di ferro, nichel, cromo), composti solidi che ostruiscono il percorso dei gas.

4.2 Analisi di laboratorio

4.2.1 Determinazione del contenuto di SO_2 nei gas in uscita

La misurazione della concentrazione di SO_2 nei gas in uscita condotta in laboratorio si effettua in questo modo: vengono inseriti in due gorgogliatori 25 cc di H_2O_2 , in cui si andrà ad assorbire il gas in uscita dalla torre di abbattimento tramite una pompa ad essi collegata; dei

filtri trattengono le nebbie acide, mentre una trappola con gel di silice ha la funzione di trattenere l'umidità. Quando sono stati assorbiti all'incirca 100 l di gas, i due gorgogliatori vengono prelevati e il contenuto travasato in un matraccio da 500 cc: dopo essere stati lavati accuratamente con acqua demineralizzata, 250 cc della soluzione sono titolati con permanganato di potassio N/10 in presenza di H₂SO₄, fino al viraggio rosa persistente. Precedentemente, la stessa operazione era stata condotta su un campione "bianco", ovvero contenente 25 cc di acqua ossigenata, a cui viene aggiunta acqua demineralizzata fino a portarla a 250 cc e qualche goccia di acido solforico. Per calcolare quindi la concentrazione di anidride solforosa nei gas, si utilizza la seguente formula:

$$\text{SO}_2 \text{ (mg/Nm}^3\text{)} = \frac{(x \cdot 0,1 \cdot 32)}{\text{N/m}^3 \text{ prelevati}} \quad (4.1)$$

dove:

- x: ml di KMnO₄ per titolare il campione "bianco", moltiplicati per due, meno quelli necessari per titolare la soluzione contenente i gas, moltiplicati per due;
- 0,1: normalità del permanganato di potassio;
- 32: equivalenti del permanganato, ovvero 1 cc di KMnO₄ titola 32 mg di SO₂.

Per passare invece da litri a normal metri cubi, bisogna moltiplicare il volume in litri per una costante K data dalla seguente relazione:

$$K = \frac{(P \cdot 273)}{[760 \cdot (273 + T)]} \quad (4.2)$$

in cui P e T sono la pressione e la temperatura misurate all'uscita dei gas dalla colonna, rispettivamente in mmHg e Kelvin. Si ottiene così il volume in normal litri: per passare a N/m³ basta dividere per mille.

4.2.2 Analisi composizione della soluzione di bisolfito

- Titolo SO₂ totale

In una beuta da 100 ml contenente 20 ml di acqua distillata e 5 ml di indicatore salda d'amido, si pesano esattamente 2 g di prodotto da analizzare e si aggiungono 2 cc di HCl (1:1). Mantenendo in continua e leggera agitazione il contenuto della beuta, si titola con una soluzione di iodio 0.1 N sino ad una colorazione viola-blu persistente. Evitare un'agitazione violenta che causerebbe perdite di SO₂; per lo stesso motivo si titola velocemente.

Per calcolare la percentuale di anidride solforosa presente si utilizza la seguente formulazione:

$$\% \text{SO}_2 = \frac{(V \cdot 0,1 \cdot 3,203)}{2000} \cdot 100 \quad (4.3)$$

dove:

- V: ml di iodio 0,1 N
- 0,1: normalità della soluzione di iodio
- 3,203: mg di SO₂ corrispondenti a 1 ml di iodio 0,1 N
- 2000: mg di campione utilizzati.

- Analisi solfiti

In una beuta da 150 ml porre 50 ml di acqua distillata, 1,5 ml di acqua ossigenata e qualche goccia di un indicatore misto (verde di bromocresolo, rosso di metile, etanolo, acqua distillata e sodio idrato). Aggiungere quindi 1 g di campione pesato e titolare con sodio idrato 0,1 N fino al viraggio da rosa a verde-grigio. Ora:

$$\% \text{SO}_2 \text{ da bisolfito} = \frac{(V \cdot 0,1 \cdot 6,406)}{1000} \cdot 100 \quad (4.4)$$

dove:

- V: ml di sodio idrato 0,1 N utilizzati nella titolazione
- 0,1: normalità della soluzione di sodio idrato
- 6,406: mg di SO₂ bisolfitica corrispondenti a 1 ml di sodio idrato 0,1 N
- 1000: mg di campione pesati per l'analisi

per calcolare le concentrazioni di bisolfito e solfito nella soluzione:

- %SO₂ solfitica = % SO₂ totale - %SO₂ bisolfitica

- %Na₂SO₃ = % SO₂ solfitica · 1,967

- g/l NaHSO₃ = % SO₂ bisolfitica · 1,624 · d

- g/l Na₂SO₃ = % SO₂ solfitica · 1,967 · d

dove:

- % SO₂ totale: determinata precedentemente col titolo

- 1,967: rapporto tra il peso molecolare del solfito di sodio e quello dell'anidride solforosa

- 1,624: rapporto tra il peso molecolare del bisolfito di sodio e quello dell'anidride solforosa

- d: densità della soluzione

- *Analisi solfati*

In una beuta da 250 ml introdurre circa 0,2 g di campione, diluirli con circa 20 ml di acqua distillata e aggiungere 5 ml di HCl (1:1); far evaporare con cautela fino a secchezza per allontanare completamente l'anidride solforosa e l'acido cloridrico in eccesso. Raffreddare, diluire con poca acqua distillata (circa 5 ml), aggiungere due gocce di blu di bromofenolo (un indicatore) e neutralizzare fino a colorazione blu-violetto con idrossido di sodio 1 N.

Portare a circa 100 ml con acqua distillata, aggiungere 2 ml di acido cloridrico 1 N (la soluzione assume una colorazione giallo chiaro), scaldare fino all'ebollizione e gocciolare, mantenendo l'ebollizione, 25 ml di cloruro di bario 0,01 M: proseguire con l'ebollizione per altri due minuti. Lasciare raffreddare, aggiungere 4 ml di soluzione tampone (a pH 11,7), 2 ml di HCl 1 N, due gocce di nero eriocromo T e titolare l'eccesso di cloruro di bario con acido etilendiamminotetracetico 0,01 M, fino a colorazione blu netta.

$$\% \text{Na}_2\text{SO}_4 = (25 \cdot 0,01 - V \cdot 0,01) \cdot \left(\frac{1,4205}{200} \right) \cdot 100 \quad (4.5)$$

dove:

- 25: ml di cloruro di bario utilizzati

- 0,01: molarità della soluzione di cloruro di bario e della soluzione di acido etilendiamminotetracetico

- 1,4205: mg di Na₂SO₄ corrispondenti a 1 mg di cloruro di bario 0,01 M

- 200: peso del campione in mg

4.3 Risultati sperimentali

Nel corso del tirocinio sono state effettuate analisi sui gas di scarico in uscita dall'impianto di trattamento dei gas di sfiato. In tabella 4.1 sono riportati i valori di SO₂ misurati nei gas dopo il lavaggio con la soluzione di soda.

Tabella 4.1 *Contenuto di anidride solforosa nei gas in uscita dal camino*

Data analisi	Valore SO ₂ nei gas (mg/Nm ³)
18/04/11	410
20/04/11	340
22/04/11	410
27/04/11	400
02/05/11	385
05/05/11	460
13/05/11	480
16/05/11	800
18/05/11	595

Come si osserva dai dati riportati, il contenuto di anidride solforosa nei gas liberati in atmosfera è ben al di sotto del limite di 600 mg/Nm³ stabilito per legge, quindi si può affermare che la colonna di abbattimento, da questo punto di vista, lavora efficacemente.

Per quanto riguarda la soluzione di bisolfito ottenuta, sono state eseguite delle analisi di laboratorio: i dati ottenuti sono riportati in tabella 4.2.

Tabella 4.2 *Titolo di SO₂ totale e contenuto di solfato di sodio in soluzione*

Data analisi	% SO ₂ totale	% Na ₂ SO ₄
20/04/11	15,9	3,3
22/04/11	16,6	3,5
27/04/11	16,7	2,9
13/05/11	15,7	5
23/05/11	16,2	4,5
26/05/11	15,2	5,5

Si nota che la soluzione di bisolfito, nonostante contenga un quantitativo di solfati più che accettabile, presenta un titolo di SO₂ troppo basso per essere commercializzata; infatti, nel mercato viene richiesto un titolo pari almeno al 18 - 20%: la colonna quindi, per quanto riguarda questo aspetto, non fornisce i risultati sperati.

È necessario quindi un piano di arricchimento della soluzione che aumenti il titolo di SO₂ contenuta.

CAPITOLO 5

ARRICCHIMENTO DELLA SOLUZIONE DI BISOLFITO

Nonostante le modifiche apportate abbiano condotto ad una diminuzione della concentrazione di solfati nella soluzione finale, e garantiscano un efficace abbattimento dell'anidride solforosa, resta ancora un problema da risolvere: quello del titolo di SO₂ in soluzione. Infatti, la concentrazione di bisolfito in soluzione è ancora troppo bassa per soddisfare le richieste dei clienti, e di conseguenza i ricavi sono modesti, 20 euro per tonnellata. Addirittura ci sono periodi in cui la soluzione di bisolfito prodotta resta allo stoccaggio e deve essere smaltita perché non ha richieste.

Bisogna dunque trovare un modo per arricchire la soluzione di bisolfito, aumentando il titolo della SO₂, e quindi il suo assorbimento in soluzione. Basti pensare che se si riuscisse a portare la concentrazione di bisolfito dal 16-17% attuale, ad un 22-23%, il suo valore di mercato salirebbe fino a 80 euro per tonnellata, con un evidente guadagno per l'azienda. Ma come raggiungere questo obiettivo?

Aumentare la concentrazione di SO₂ nei gas in ingresso, o diminuire quella di ossigeno, non appare una soluzione conveniente, in quanto ciò andrebbe a discapito della resa dell'impianto di produzione di acido solforico (che viene venduto a 70 euro per tonnellata), poiché vorrebbe dire una minore conversione di SO₂ in SO₃.

Con una portata di gas in ingresso colonna maggiore le emissioni di SO₂ supererebbero il limite stabilito dalla legge (d.m. 3 aprile 152/2006); mentre abbiamo visto che, aumentare il tempo di permanenza dei gas nella torre, ovvero allungare i tempi di contatto tra gas e liquido, porterebbe ad un aumento del titolo di solfati, ed inoltre non sposterebbe significativamente l'equilibrio.

Una proposta concreta al problema di arricchimento del titolo di bisolfito nella soluzione potrebbe essere l'adozione del metodo di Wellman – Lord, già citato in precedenza: questo porterebbe di sicuro ad una resa elevatissima, ad un recupero quasi totale della SO₂ e della

soda (quest'ultima è particolarmente costosa, circa 400 euro a tonnellata), e soprattutto, per quello che ci interessa, ad un aumento della concentrazione di bisolfito con un'opportuna linea di riciclo della SO₂. Attuare però questo processo non è realisticamente possibile, in quanto risulterebbe particolarmente oneroso dal punto di vista economico, e richiederebbe uno stravolgimento impiantistico.

Per questi motivi, e per ottimizzare i costi d'impianto, fermo restando il rispetto delle normative che impongono i limiti di emissione, si può attuare un progetto di arricchimento del titolo di SO₂ in soluzione operando come segue.

La soluzione di bisolfito proveniente dalla colonna di abbattimento C5, ad una concentrazione di SO₂ di circa il 14%, viene prelevata e inviata ad un'ulteriore colonna di assorbimento, del tutto simile alla C5. Qui il liquido entra dal fondo fino a raggiungere un livello di circa 400-500 mm, indispensabile per evitare la cavitazione della pompa di riciclo e per garantire appunto un riciclo della soluzione. Dal fondo, infatti, una pompa di riciclo manda gran parte della soluzione (circa il 90%) in testa alla colonna, dove viene spruzzata da degli ugelli, e precipitando assorbe il gas in controcorrente.

Il gas che entra in colonna dal fondo viene prelevato dallo stream gassoso uscente dal bruciatore ed entrante nella caldaia H4: in questa fase i gas hanno un contenuto di SO₂ pari a circa il 10,5%, con una percentuale equivalente di ossigeno, mentre il resto è costituito ovviamente per la quasi totalità da azoto. Questa corrente gassosa, però, si trova ad una temperatura molto elevata (attorno ai 400°C), e per poter essere assorbita dobbiamo necessariamente raffreddarla; in uno scambiatore facciamo quindi incontrare i gas, in controcorrente, con una soluzione di bisolfito al 14%, alla temperatura di circa 22°C: l'obiettivo è quello di portare i gas ad una temperatura non superiore ai 40°C. È lecito chiedersi perchè al posto del bisolfito non si utilizzi acqua per raffreddare i gas: la risposta sta nel fatto che il bisolfito c'è ed è fresco sempre estate ed inverno (22-25°C), mentre l'acqua è una risorsa che andrebbe raffreddata di proposito.

I gas così raffreddati entrano quindi nella torre di arricchimento nella parte superiore del livello di liquido, e seguono un percorso dal basso verso l'alto, incontrando il bisolfito che precipita dall'alto della torre: l'alta percentuale di SO₂ presente nei gas permette di ottenere un bisolfito finale con un titolo di SO₂ che può salire al 25%, e con un pH che si aggira attorno al 3,5 – 4.

I gas esausti andranno poi a collettarsi con quelli entranti nella colonna C5.

In figura 5.1 si riporta lo schema del processo che viene proposto.

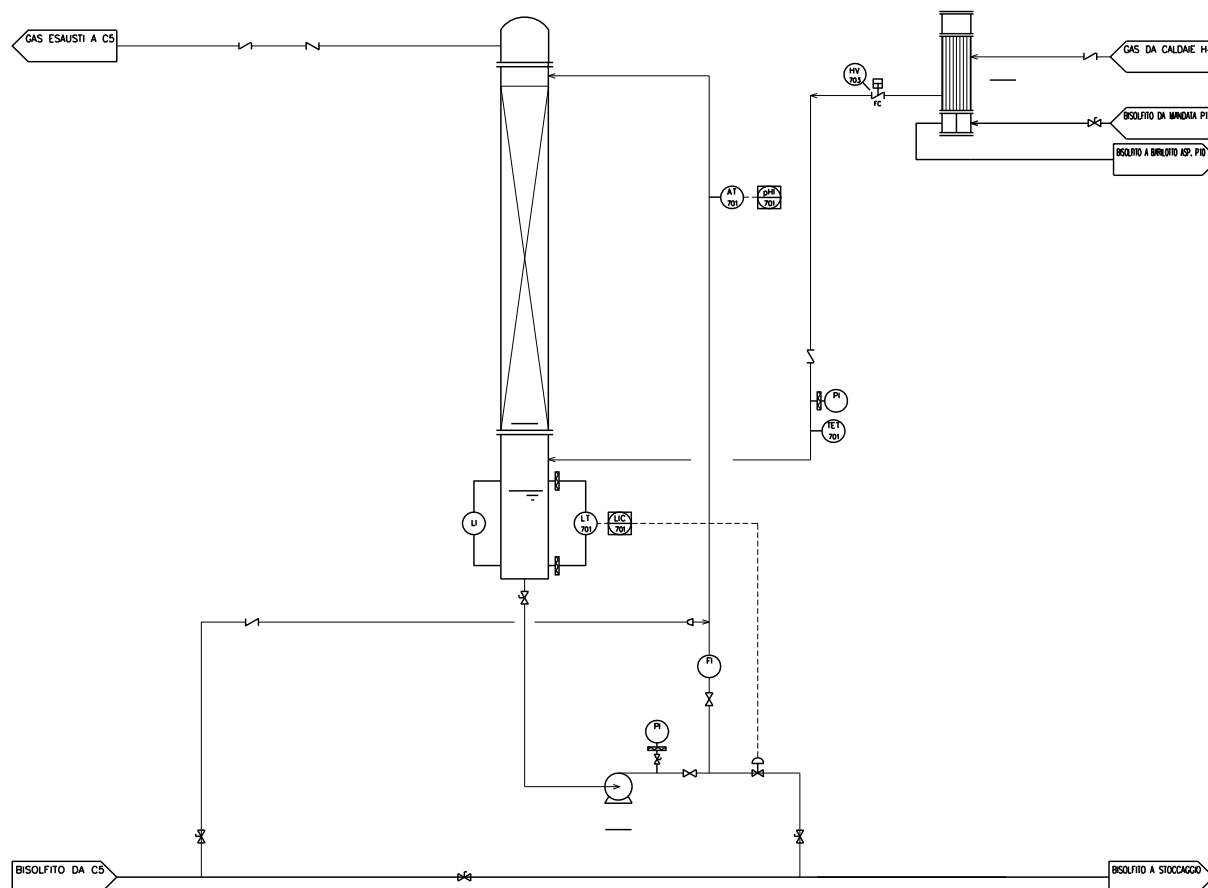


Figura 5.1 Schema dell'unità di arricchimento di bisolfito in soluzione

Con una colonna di 250 mm di diametro e 3 m di riempimento, partendo da una soluzione di bisolfito al 14%, per portarla ad una concentrazione del 25% si può operare con le seguenti portate, sapendo che dalla colonna di abbattimento C5 possiamo spillare 236 kg/h di bisolfito:

- bisolfito in ingresso (14% SO₂): 236 kg/h;
- gas da caldaie (10,5% SO₂): 127 Nm³/h;
- bisolfito in uscita (25% SO₂): 271 kg/h;
- gas in uscita (circa 1% SO₂): 115 Nm³/h.

La portata di SO₂ in ingresso sarebbe pari a 71,1 kg/h, di cui 33 provenienti dalla soluzione di bisolfito e 38,1 dai gas dalle caldaie; in uscita, invece, la maggior parte della SO₂ (67,8 kg/h)

è contenuta nella soluzione arricchita, mentre la minima parte rimanente (3,3 kg/h) si trova nei gas esausti, non assorbiti, che finiranno nella colonna di abbattimento finale C5.

In questo modo, il contributo dei gas che arrivano alla colonna C5 (circa 150 mg/Nm³ di anidride solforosa) è tale da permettere di non sfiorare i limiti imposti dalla normativa.

L'ipotesi proposta per l'arricchimento della soluzione di bisolfito potrebbe portare dei vantaggi economici all'azienda. In tabella 5.1 sono riportati i ricavi attuali per la soluzione di bisolfito, mentre in tabella 5.2 sono riportati i ricavi che si potrebbero ottenere realizzando il progetto.

Tabella 5.1 *Costi e ricavi del bisolfito attuali*

Voce	Costi/ricavi (euro/anno)
Vendita bisolfito	24000
Smaltimento bisolfito	-15600
Totale	8400

Tabella 5.2 *Costi e ricavi del bisolfito previsti attuando il progetto*

Voce	Costi/ricavi (euro/anno)
Vendita bisolfito	112000
Mancata vendita acido solforico	-10400
Consumo energia elettrica	-1400
Personale e manutenzioni	-12000
Totale	88200

Il lavoro di installazione e messa in esercizio vale 80.000 euro, quindi l'investimento si ripaga in circa 1 anno.

La Marchi Industriale, in seguito ad opportune valutazioni, ha deciso recentemente di installare l'unità in oggetto: i primi dati sulla composizione della soluzione di bisolfito sembrano confortare le nostre ipotesi, avvicinandosi alle aspettative previste.

In tabella 5.3 sono riportati i primi valori, e per ora unici, riguardanti il titolo di SO₂ in soluzione e il relativo punto di congelamento.

Tabella 5.3 *Primi dati sul titolo di SO₂ e temperatura di congelamento della soluzione arricchita*

Data prelievo e analisi	% SO ₂	T di congelamento (°C)
24/08/11	20,82	3
25/08/11	21,15	-3
31/08/11	21,76	-3
05/09/11	22,21	-3

La soluzione raggiunge in tal modo un titolo di SO₂ tale da poter essere commercializzata ad un ottimo prezzo e da evitare problemi di congelamento.

L'unità, che per il momento è stata messa in funzione solo per verificarne l'efficienza, si appresta quindi ad operare in continuo a breve.

CONCLUSIONI

L'obiettivo del lavoro svolto presso l'azienda Marchi Industriale S.p.a è stato quello di verificare l'efficienza del metodo di abbattimento dell'anidride solforosa, sia per quanto riguarda le emissioni di SO₂ in atmosfera, sia per accertarsi della qualità della soluzione di bisolfito di sodio ottenuta.

Per fare ciò sono state svolte delle analisi sui gas in uscita dal camino e sulla composizione della soluzione di bisolfito; tutto questo è stato effettuato durante la normale attività produttiva, dato che durante l'intero svolgimento dell'esperienza l'impianto si è fermato solo una volta, per un lasso di tempo di un giorno.

I dati ottenuti, a distanza di alcuni giorni l'uno dall'altro, possono essere confrontati con quelli degli anni passati, in relazione alle modifiche effettuate dall'introduzione dell'unità di abbattimento dei gas di coda.

I risultati ottenuti permettono di affermare che il metodo di abbattimento dell'anidride solforosa scelto è efficace per quanto riguarda i valori di emissione della stessa SO₂, che si mantiene al di sotto dei limiti di guardia imposti dal decreto legislativo 152/06, meglio noto come Testo Unico Ambientale: limite che, come evidenziato dai dati relativi alle emissioni antecedenti l'installazione dell'unità di abbattimento, si supererebbe di gran lunga senza l'adozione di questo metodo. I valori delle emissioni vanno comunque mantenuti costantemente sotto controllo, giorno per giorno, sia per la nocività della SO₂ per l'uomo e la natura, sia perché, come visto, possono sorgere problemi nell'apparecchiatura elettronica per le misurazioni in automatico o nei parametri da tenere sotto controllo in colonna.

D'altra parte, però, il lavaggio con una soluzione di soda, nel modo in cui viene effettuato attualmente, non porta a risultati soddisfacenti per quanto riguarda la composizione della soluzione di bisolfito, soprattutto per quanto riguarda il titolo della SO₂ totale: infatti, la percentuale di bisolfito in soluzione è ancora troppo bassa per soddisfare le richieste dei clienti e le esigenze del mercato. Di conseguenza, è stato messo a punto un progetto di arricchimento del titolo di anidride solforosa in soluzione, precedentemente illustrato; l'investimento è stato reputato conveniente da parte dell'azienda che ha deciso di procedere

con l'installazione. La nuova unità si appresta così a garantire l'ottenimento di una soluzione di bisolfito con un titolo di SO₂ più elevato, che porterebbe un guadagno all'azienda.

BIBLIOGRAFIA

Buzek J., Jaschik M., (1995), *Chemical Engineering Of Science*, Vol.50, n°19, pp 3067 – 3075: *Gas-liquid equilibria in the system SO_2 – aqueous solutions of $NaHSO_3/Na_2SO_3/Na_2SO_4$* , Polish Academy of Sciences, Institute of Chemical Engineering

Formenton W., (1989), *L'aria e l'azienda*, Associazione artigiani della provincia di Vicenza

Friedman J. Leonard, Friedman J. Samantha, (1996), *The single absorption – scrubbing sulfuric acid process*, Acid Engineering & Consulting, Inc.

Materiale fornito dall'azienda

Schulte M., (1998), *Chemical Engineering Technology Vol.21: Absorption of sulphur dioxide with sodium hydroxide solution in packed columns*, WILEY-VCH

