

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI
INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**Produzione di Acido Tartarico:
Analisi dell'intero processo attraverso bilanci di
materia e di energia**

Relatore: Prof.ssa Sara Spilimbergo

Correlatore: Prof. Alberto Bertucco

Correlatore: Ing. Paolo Fabbian

Laureando: MICHELE CHERUBIN

ANNO ACCADEMICO 2020– 2021

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – L’acido tartarico	3
1.1 STORIA.....	3
1.2 PROPRIETA FISICHE E CHIMICHE DEL PRODOTTO.....	4
1.3 TOSSICITÀ.....	5
1.4 USI E APPLICAZIONI.....	6
1.5 PROCESSI PRODUTTIVI.....	8
CAPITOLO 2 – Processo produttivo dell’acido tartarico	11
2.1 DISTILLERIA: DALLA FECCIA AL TARTRATO DI CALCIO.....	11
2.1.1 Spappolo.....	11
2.1.2 Distillazione.....	12
2.1.3 Batteria del Tartrato di calcio.....	13
2.2 GREZZO: DAL TARTRATO DI CALCIO AL CRISTALLO GREZZO.....	14
2.2.1 Scomposizione.....	16
2.2.2 Decantazione e rigenerazione.....	18
2.2.3 Frilli e Swenson-102.....	19
2.2.3.1 Frilli.....	19
2.2.3.2 Swenson-102.....	20
2.2.4 Cristallizzazione dell’acido e separazione.....	21
2.3 CICLO DEL BIANCO: DAL CRISTALLO GREZZO AL CRISTALLO BIANCO.....	21
2.3.1 Decolorazione e filtrazione.....	22
2.3.1.1 Decolorazione.....	22
2.3.1.2 Filtrazione.....	22
2.3.2 Swenson-101 e Cristallizzazione.....	22
CAPITOLO 3 – Raccolta e analisi dei dati	25
3.1 DATASET DISTILLERIA.....	25
3.2 DATASET GREZZO.....	30
3.3 DATASET BIANCO.....	32
CAPITOLO 4 –Modellazione dal processo produttivo	39
4.1 ANALISI PRIMA SEZIONE: DISTILLERIA.....	39
4.1.1 Spappolo.....	39

4.1.2	Distillazione.....	40
4.1.3	Batteria.....	42
4.1.4	Schema di processo della distilleria.....	44
4.2	ANALISI SECONDA SEZIONE: GREZZO.....	45
4.2.1	Lavaggio Tartrato.....	45
4.2.2	Filtro-A.....	46
4.2.3	Scomposizione.....	48
4.2.3.1	Scomposizione Manuale.....	48
4.2.3.2	Cotte.....	50
4.2.4	Filtro-B.....	53
4.2.5	Decantazione e Rigenerazione.....	55
4.2.6	Frilli.....	58
4.2.7	Swenson-102 e Centrifugazione Grezzo.....	64
4.3	ANALISI TERZA SEZIONE: BIANCO.....	67
4.3.1	Ciclo a Stato Stazionario.....	67
4.3.2	Validazione del Modello.....	72
4.3.3	Modello Bianco.....	74
CAPITOLO 5 – Risultati		79
CONCLUSIONI.....		85
BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA.....		87

Introduzione

Questo lavoro di tesi è basato sull'esperienza di sei mesi di tirocinio da me svolto presso l'industria Chimica Valenzana di Borgoricco (PD). Questa azienda, fondata nel 1946, si è affermata negli anni come leader di mercato aumentando la capacità produttiva e l'efficienza di processo, nel completo rispetto dell'ambiente. L'industria chimica Valenzana si occupa del trattamento di scarti delle vinificazioni, per la produzione di alcol etilico e acido tartarico. La mia attività di tesi si è concentrata prevalentemente sul reparto della "tartarica", reparto dove avviene prodotto appunto l'acido tartarico. Lo scopo, infatti, di questo lavoro è infatti quello di modellizzare il processo di produzione, in modo tale ottenere un modello che descriva puntualmente le grandezze operative coinvolte nelle diverse fasi dell'intero processo. Esso è caratterizzato da una forte variabilità dovuta prevalentemente alle variazioni della materia prima in ingresso, essendo questa di tipo naturale, in termini di concentrazioni di etanolo e acido tartarico presenti nella feccia. Un secondo fattore che può indurre dei disturbi nel ciclo produttivo sono i tempi di residenza in alcuni serbatoi, che comporta produzioni diverse nei vari giorni.

Per raggiungere l'obiettivo della tesi, dopo un primo studio qualitativo del processo produttivo, sono stati raccolti ed analizzati molti dati relativi alle lavorazioni effettuate nelle varie fasi del processo, in termini di portate e composizioni delle correnti coinvolte nelle lavorazioni. Successivamente, dopo aver diviso il processo in tre macro-sezioni, sono stati sviluppati dei modelli matematici, basati su bilanci di materia ed energia per ciascuna sezione del processo. Sulla base di questi modelli e dei risultati numerici ottenuti sono state fatte delle considerazioni sul processo produttivo dell'azienda ospitante, confrontando inoltre i risultati ottenuti con le grandezze misurate presso l'impianto.

Si desidera in questo luogo ringraziare l'Industria Chimica Valenza per l'ospitalità, ed in particolar modo l'Ingegnere Paolo Fabbian per la collaborazione ed i suggerimenti datimi durante lo svolgimento del tirocinio e del progetto di tesi.

Desidero inoltre ringraziare la Professoressa Spilimbergo e il Professor Bertucco, per la disponibilità, i consigli e per avermi seguito in questo lavoro.

Infine, un ringraziamento va alla mia famiglia, i miei genitori, mio fratello e le mie sorelle, la mia compagna Mariagrazia ed il piccolo Manuel, per avermi sempre sostenuto in questi anni e spronato a raggiungere questo obiettivo.

Capitolo 1

L'acido tartarico

L'acido tartarico naturale è un acido organico naturalmente presente in numerose piante ed in modo particolare nell'uva, abbondante sia nella sua forma libera, che in combinazione con sali di potassio, calcio e magnesio. È uno dei principali acidi reperibili nel vino. L'acido tartarico è un acido alfa-idrossi-carbossilico e aldarico, ed è un derivato diidrossilico dell'acido succinico. È ben noto sin dall'antichità che durante la fermentazione del vino, cristalli di potassio ditartrato (tartaro) si formavano sulle pareti delle botti o depositavano un sottile sedimento noto come "feccia".

Oltre ad essere uno dei principali componenti dell'uva, l'acido tartarico è il più importante regolatore d'acidità del vino. Non a caso, l'acidità totale di un vino viene misurata proprio a partire dalla quantità di acido tartarico in esso disciolto.

Nel vino, quest'acido della frutta è importantissimo e riveste numerose funzioni:

- Regola l'acidità del vino: il pH acido del vino funge da protezione contro l'attacco di batteri. È possibile aggiungere acido tartarico al vino per aumentarne l'acidità, ovvero ridurre il pH;
- Conferisce un aroma particolare al vino;
- Svolge un ruolo importante nella colorazione del vino;

Non è raro che l'acido tartarico del vino cristallizzi, formando cristalli di bitartrato di potassio, ben visibili nel tappo di sughero (i cosiddetti diamanti del vino). Seppur innocui, questi composti cristallini, chiamati "tartrati", sono spesso considerati segno di vino scadente o cattivo.

Ancora oggi, l'unica materia prima utilizzata nella moderna produzione industriale dell'acido tartarico naturale è il tartrato di calcio ottenuto dalla riduzione di fecce e degli altri sottoprodotti dell'industria vinicola.

1.1 Storia

L'acido tartarico, noto agli antichi come tartaro, originariamente è stato isolato dal tartrato acido di potassio dall'alchimista Jabir ibn Hayyan intorno all'anno 800. Allo stesso si devono molti altri processi chimici di base usati ancora oggi. Il processo di sintesi moderno è stato sviluppato nel 1769 dal chimico svedese Carl Wilhelm Scheele.

La chiralità dell'acido tartarico è stata invece scoperta nel 1832 da Jean-Baptiste Biot, che osservò la sua capacità di ruotare la luce polarizzata. Louis Pasteur continuò tale ricerca nel

1847 studiando le conformazioni dei cristalli dell'acido tartarico, scoprendone l'asimmetria, mediante impiego di microscopio ottico. Pasteur è stato il primo a produrre un campione puro di acido levotartarico.

1.2 Proprietà fisiche e chimiche del prodotto

L'acido tartarico, raffigurato in Figura 1.1, è un acido dicarbossilico con formula $\text{HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$ o anche $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ e si può considerare come il derivato diossidrilato in posizione 2 e 3 dell'acido succinico. Il suo nome IUPAC è acido 2,3-diidrossibutandioico.



Figura 1.1: struttura chimica (a) e struttura molecolare (b) dell'acido tartarico

L'acido tartarico è un composto chirale, ossia si presenta in diversi stereoisomeri. Questa proprietà lo rende anzitutto utile nella chimica organica per la sintesi di altre molecole chirali. Lo stereoisomero più abbondante in natura è l'acido L (+) -tartarico o acido destrotartarico. Lo stereoisomero speculare, l'acido levotartarico o l'acido D- (-) -tartarico può essere reperito da fonti naturali insieme con la forma (+), ma in percentuale di solito inferiore. La forma achirale, l'acido mesotartarico, può essere sintetizzato in laboratorio.

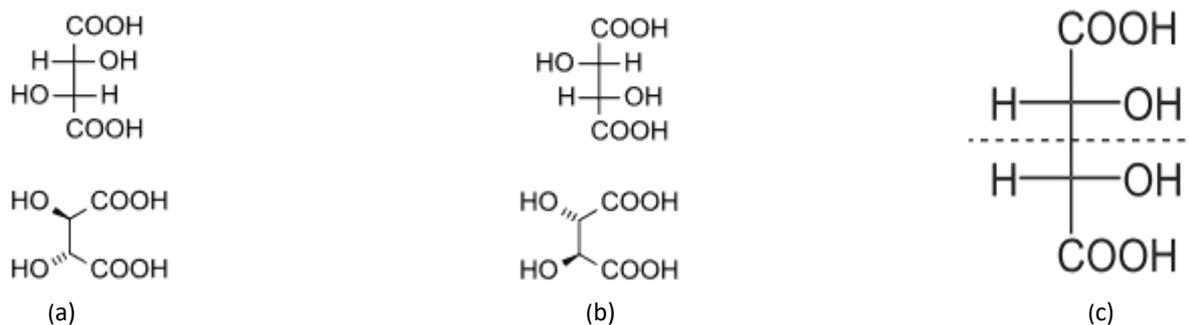


Figura 1.2: stereoisomeri dell'acido tartarico: destrotartarico (a), levotartarico (b), mesotartarico (c)

L'acido (+) -tartarico e (-) -tartarico sono enantiomeri e quindi ruotano il piano della luce polarizzata in direzioni opposte nella stessa quantità, mentre l'acido mesotartarico è diastereoisomero rispetto a entrambi e non essendo chirale non ruota il piano della luce polarizzata.

L'acido tartarico, si presenta sotto forma di cristalli incolori, Figura 1.3, o polvere bianca, altamente solubile in acqua e liberamente solubile in alcool, privo di odore e con un forte sapore acidulo.



Figura 1.3: Cristalli di acido tartarico

Le principali proprie dell'acido tartarico sono riportate nella Tabella 1.1

Tabella 1.1: proprietà fisiche e chimiche dell'acido tartarico

Proprietà	Valore
Massa molecolare	150.09
Solubilità in acqua (20°C)	139 g/100ml
Solubilità in acqua (25°C)	33 g/100ml
Peso Specifico	1.76 g/ml
Temperatura di fusione	168-170°C
Densità apparente	0.6-1.3 g/ml
Peso equivalente	75.05
pH (1.5 g/l)	2.2

Portato a temperature elevate, l'acido tartarico si decompone, originando un odore paragonabile a quello dello zucchero bruciato. Una soluzione acquosa di acido tartarico avente concentrazione 100 g/L ha, a 25 °C, un pH circa pari a 1,6. Ha invece pH 2,2 una soluzione 0,1 N (circa 75 g/L), secondo le informazioni riportate sulle schede di sicurezza del composto.

1.3 Tossicità

L'acido tartarico è una tossina muscolare, che agisce inibendo la produzione di acido malico e in alte dosi causa paralisi e morte. L'acido tartarico puro e in dosi elevate è altamente tossico: l'assunzione di 7,5 g/kg di questa molecola provoca la morte per collasso cardiovascolare e/o

insufficienza renale acuta. Se non s'interviene prontamente, l'esito infausto sopraggiunge in un periodo di tempo variabile da 12 ore a 9 giorni dopo la sua somministrazione. Ad ogni modo, le probabilità d'intossicazione, almeno per quella involontaria, sono piuttosto scarse: difatti, per uccidere un uomo di 80 chili sono necessari circa 600 grammi di acido tartarico.

Sulla base delle informazioni esaminate a Ginevra dal 18-27 aprile 1977, il comitato di esperti sugli additivi alimentari della FAO ha escluso la tossicità dell'acido tartarico nella sua forma L+ sull'uomo. Se assunto in forma orale, entro le dosi raccomandate, l'acido tartarico si rivela un composto completamente innocuo, dato che viene fisiologicamente eliminato tramite le urine o distrutto nel tratto intestinale dall'azione batterica.

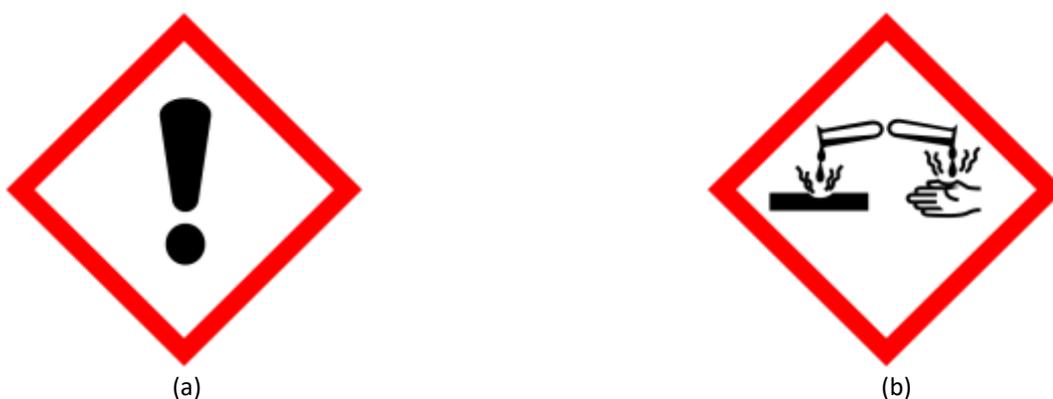


Figura 1.4: pittogrammi di rischio chimico riportati nella scheda di sicurezza dell'acido tartarico, irritante (a) e corrosivo (b)

1.4 Usi e Applicazioni

La principale fonte di acido L-tartarico usato nell'industria alimentare è costituita da sottoprodotti della spremitura dell'uva in cui è presente come sale di potassio. Si tratta, quindi di acido tartarico naturale. L'Unione Europea ne consente l'uso senza restrizioni (quantum satis) identificandolo con la sigla E334 (Decreto Ministeriale n. 209, supplemento n. 69 alla G.U. n. 96, 24 aprile 1996 e Direttiva 95/2/CE) [15].

Oltre alle proprietà chimiche e fisiche descritte precedentemente, l'acido tartarico gode anche di altre proprietà come:

- Ha un'azione conservante che impedisce il deterioramento dei prodotti che lo contengono;
- Agisce come acidificante per alimenti trasformati;
- Ha proprietà effervescenti se aggiunto all'acqua gassata;
- Funziona come emulsionante;
- Aumenta l'acidità, regola il pH.

Considerando le varie proprietà che caratterizzano questo composto, gli usi che ha acquisito sono molteplici e in diverse aree di interesse. Infatti, oltre al ben noto impiego in ambito enologico, per le sue proprietà di regolazione del pH ed espansione dell'acidità, ha molte altre applicazioni. L'acido L-tartarico viene impiegato in:

- **Industria vinicola:** cristalli di bitartrato di potassio si formano sempre nel vino durante il suo processo di produzione. Per questo motivo, prima dell'imbottigliamento, il vino bianco o rosato (più raro sul rosso) viene solitamente stabilizzato dal punto di vista tartarico. Tale stabilizzazione può essere ottenuta attraverso tecniche sottrattive quali il trattamento a freddo, l'elettrodialisi o l'uso di resine a scambio cationico, oppure attraverso tecniche additive che si basano sull'aggiunta di inibitori di cristallizzazione quali acido metatartarico, carbossimetilcellulosa, poliaspartato di potassio o mannoproteine. I tartrati non si devono formare in bottiglia perché causerebbero perdita di acidità e quindi di freschezza del vino stesso. Un deposito di tartrato in bottiglia, nonostante la sua innocuità dal punto di vista salutistico, causerebbe importanti danni commerciali al produttore a causa del rifiuto del prodotto da parte del consumatore. L'acido tartarico è un importantissimo componente della qualità di ogni vino, rappresentando uno dei pilastri sui quali si basa la longevità ed evoluzione del vino stesso.
- **Industria farmaceutica:** viene utilizzato nella preparazione di medicinali, in particolare miscelato al bicarbonato di sodio è utilizzato nella preparazione di effervescenti digestivi.
- **Industria edile:** nell'area dell'edificio viene utilizzato come materiale per la produzione di cemento, intonaco e gesso, poiché è un ottimo ritardante dell'indurimento. Inoltre, viene utilizzato anche come ritardante di impostazione.
- **Industria alimentare:** usato come acidificante e conservante nei succhi di frutta, conserve, bevande analcoliche e marmellate. È usato anche come antiossidante ed emulsionante nella panificazione e nella preparazione di agenti lievitanti per dolci e per il pane. Inoltre, viene utilizzato come effervescente per l'acqua gassata e nella produzione di dolciumi.
- **Industria cosmetica:** come molti α -idrossiacidi, l'acido tartarico ha proprietà esfolianti e stimola il rinnovamento cellulare conferendo alla pelle un aspetto fresco, compatto e luminoso e pertanto viene usato nella formulazione di prodotti cosmetici. Viene utilizzato, da solo o in associazione con altri α -idrossiacidi per la formulazione di

prodotti schiarenti, antimacchia, antiacne e nel trattamento di pelli impure, asfittiche e inspessite.

L'acido tartarico ha anche diverse applicazioni per uso industriale. Ha la capacità di chelare ioni metallici come calcio e magnesio. Pertanto, è utilizzato nell'industria agricola e metallurgica per la complessazione di micronutrienti nel fertilizzante del suolo e per la pulizia di superfici metalliche costituite da alluminio, rame, ferro o leghe metalliche. Ancora, l'acido tartarico può essere utilizzato anche nell'industria fotografica, nei processi di stampa e di sviluppo.

1.5 Processi produttivi

Esistono vari metodi produttivi per ottenere l'acido tartarico L (+) -tartarico, ma tra tutti questi si può fare una suddivisione in 2 grandi categorie, l'acido tartarico naturale e quello di natura sintetica.

L'acido tartarico naturale viene prodotto a partire dal tartrato di calcio ottenuto dalla feccia di vino, il processo prevede una serie di concentrazioni, centrifugazioni e la purificazione del cristallo per trasformare il tartrato di calcio e ottenere il cristallo di acido tartarico naturale, il processo produttivo, dell'Industria Chimica Valenzana verrà descritto in modo dettagliato nel secondo capitolo.

Al contrario ci sono vari processi per poter produrre acido tartarico sintetico, mediante una sintesi che non prevede la presenza di acido nella materia prima in alimentazione al processo.

L'acido tartarico può essere ottenuto per ossidazione del glucosio in presenza di acido nitrico ed enzimi come la perossidasi, l'acido nitrico può esplicare la sua azione ossidante anche nei confronti del lattosio e dell'amido.

Un altro metodo di sintesi dell'acido tartarico consiste nell'elettrolisi acida dell'acido saccarico o, in alternativa, dal trattamento dello stesso acido saccarico con un perossido come il perossido di idrogeno o il perossido di bario.

Negli ultimi anni si è fatto strada sul mercato un acido tartarico sintetico, di provenienza asiatica, che sta sostituendo, sul mercato, l'acido tartarico naturale, si tratta di acido prodotto partendo da composti derivati dal trattamento del petrolio, in particolare da butano (C_4H_{10}), butanolo (C_4HOH) e benzene (C_6H_6). Quest'ultimo composto in particolare, ben noto come composto largamente utilizzato chimica organica industriale, è riconosciuto come composto pericoloso per la salute umana data la sua natura chimica che lo classifica come sostanza tossica e cancerogena. Il processo produttivo prevede quindi il trattamento di benzene, butano e butano per ottenere l'anidride maleica ($C_4H_2O_3$), la quale viene fatta reagire con acido maleico ($C_4H_4O_4$), acqua ossigenata (H_2O_2) e idrossido di sodio ($NaOH$), da questa reazione si ottiene acido succinico ($C_4H_6O_4$). Grazie al *Nocardia Tartaricans*, un genere di batteri Gram-positivi, aerobi obbligati, catalasi-positivi e debolmente acido-resistenti, l'acido succinico viene trattato

Nonostante richieda dei costi maggiori per la produzione, è quindi da preferire l'acido naturale rispetto a quello sintetico, poiché permette nella sua produzione di rispettare l'ambiente e la salute dell'uomo.

Capitolo 2

Processo produttivo dell'acido tartarico

In questo capitolo viene descritto il processo produttivo presente presso l'Industria Chimica Valenzana, a partire dalla preparazione dell'alimentazione della materia prima in ingresso, che porta alla produzione di acido tartarico e alcol grezzo. I due citati sono i prodotti principali del processo produttivo, oltre alla produzione di Biogas, il quale viene usato per un recupero di energia termica ed elettrica, e i sottoprodotti venduti come fertilizzante. Il processo può essere diviso in tre sezioni, la prima a partire dalla feccia al tartrato di calcio, la seconda la conversione del tartrato di calcio al cristallo grezzo, ed infine la purificazione e ricristallizzazione del cristallo grezzo a cristallo puro.

2.1 Distilleria: Dalla Feccia al Tartrato di Calcio

La prima sezione di processo può essere esemplificata dalla Figura 2.1:

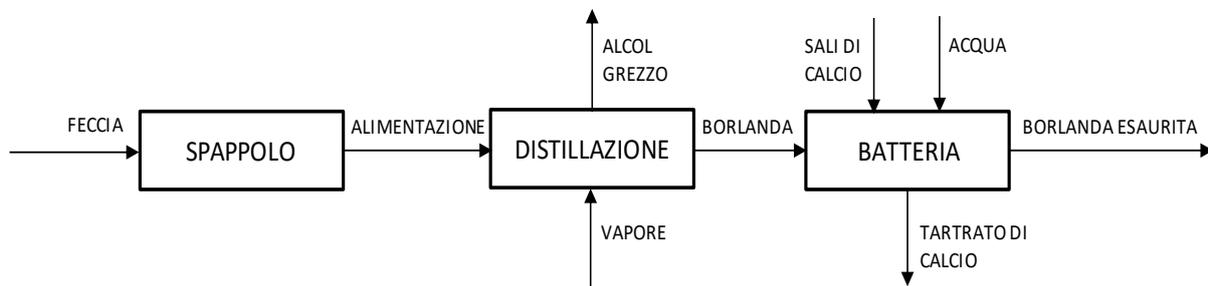


Figura 2.1: Block Flow Diagram della prima sezione di processo produttivo, in cui l'acido tartarico contenuto nella feccia alimentata alla colonna di distillazione viene convertito in tartrato di calcio.

2.1.1 Spappolo

La fase di "spappolo" prevede la preparazione dell'alimentazione alla colonna di distillazione. La materia prima in ingresso al processo produttivo è costituita dalla feccia di vino, la feccia è un prodotto di scarto dei processi di vinificazione che può avere consistenza solida o liquida a seconda delle quantità di acqua e filtrina che contiene. La filtrina è il residuo del pannello utilizzato per filtrare la feccia nelle ultime fasi del processo di vinificazione, per ottenere un'ulteriore quantità di sostanza vinosa non estraibile nelle precedenti lavorazioni. Tuttavia, la feccia contiene ancora dei composti recuperabili come alcol etilico ed acido tartarico. La feccia solida e la feccia liquida vengono entrambe diluite con acqua in un tino in cui viene preparata

la miscela di alimentazione alla colonna di distillazione, rispettando una “ricetta” che regola la proporzione tra la quantità liquida e quella solida di feccia.

La feccia solida presenta una maggiore disomogeneità in termini di grado di acido tartarico rispetto alla feccia liquida, motivo per il quale vengono effettuate delle analisi su ogni batch di alimentazione sulle concentrazioni di acido tartarico ed etanolo delle fecce alimentate al tino di preparazione. La preparazione dell'alimentazione avviene in due tini, in modalità batch, l'alimentazione alla colonna viene prelevata da un tino alla volta, mentre un tino è una fase di scarico, nell'altro viene preparata l'alimentazione di feccia, questo metodo di lavoro in parallelo permette di lavorare in continuo. Poter lavorare la feccia in tempi brevi è importante, specialmente per la feccia solida, per evitare che il grado di tartarico diminuisca con il proseguimento della fermentazione.

2.1.2 Distillazione

La colonna di distillazione, composta da 38 piatti, permette la separazione di alcol etilico, come distillato e la borlanda (feccia priva di alcol), come residuo, vedi Figura 2.2.

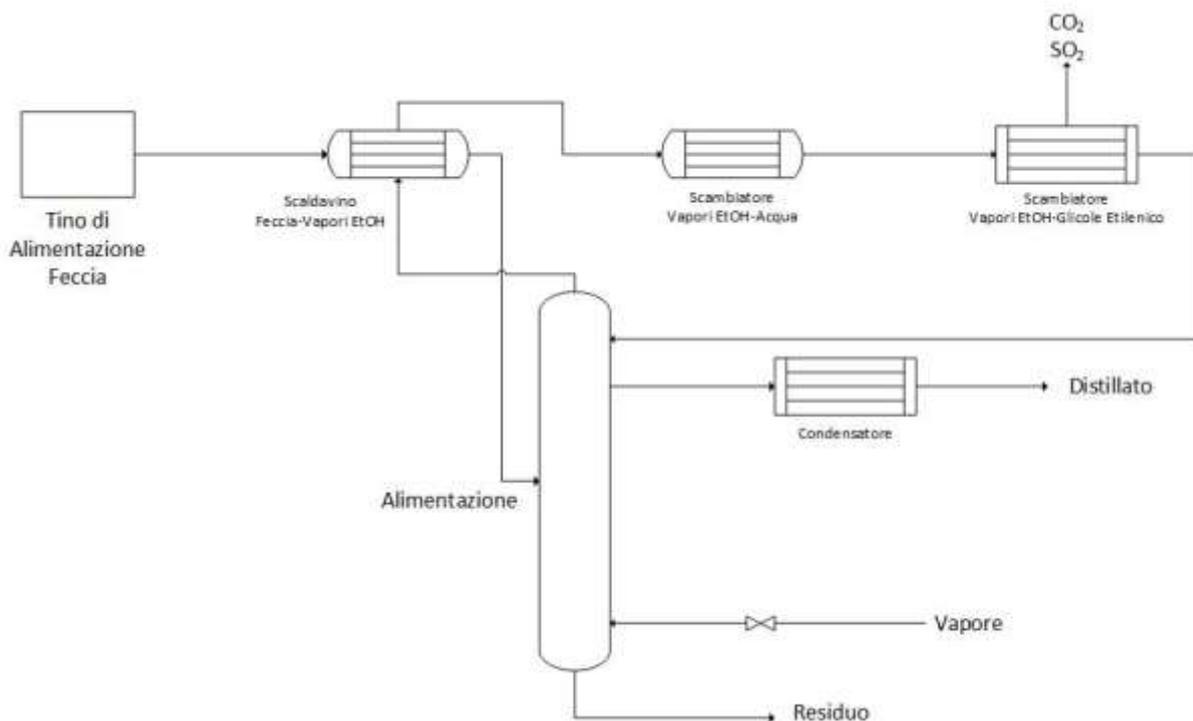


Figura 2.2: Schema di Processo della distillazione

L'alimentazione è costituita dalla feccia di consistenza liquida preparata nel reparto spappolo, il fluido passa all'interno di uno scambiatore, detto scaldavino, dove viene preriscaldato a spese dei vapori alcolici uscenti dalla testa della colonna a 70°C, quindi viene alimentato poi nel diciannovesimo piatto. La colonna lavora in riflusso totale alla sommità, dove i vapori alcoli uscenti dalla testa della colonna vengono fatti passare prima nello scaldavino per l'heat

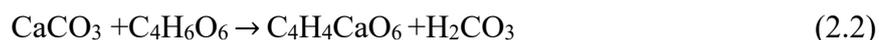
integrazione cedendo le calorie all'alimentazione, poi passano all'interno di uno scambiatore raffreddato ad acqua ed infine uno scambiatore a piastre con refrigerante glicole etilenico, dal quale avviene anche uno spurgo di anidride carbonica e solforosa, a questo punto l'alcol è reflussato in colonna. L'estrazione del distillato, alcol al 92% in volume, avviene poco sotto, al trentacinquesimo piatto, e dopo essere raffreddato in uno scambiatore a piastre viene inviato allo stoccaggio. Il residuo estratto dal fondo, denominato borlanda, ha consistenza acquosa e viene inviato alla successiva trasformazione in batteria del tartarico.

La colonna opera in corrente di vapore, il quale viene alimentato al fondo della colonna, a una pressione di 4 bar e temperatura di 136°C. Il riscaldamento al fondo viene effettuato tramite vapore e non uno scambiatore poiché si avrebbe un elevato sporco delle superfici di scambio termico a causa della natura della borlanda.

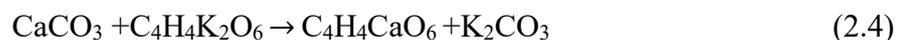
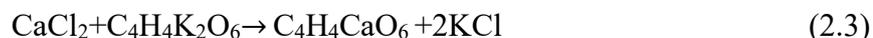
2.1.3 Batteria del Tartrato di Calcio

A questo punto la borlanda viene alimentata nel primo di una serie di sei tini, nei quali le viene addizionata una soluzione acquosa di sali di cloruro e carbonato di calcio (CaCl_2 e CaCO_3), che reagiscono con l'acido tartarico presente all'interno della soluzione, dando tartrato di calcio. D'ora in poi, la miscela subisce un progressivo raffreddamento, che ha come effetto la cristallizzazione del tartrato in soluzione.

All'interno dei tini la borlanda reagisce con cloruro di calcio ed il carbonato di calcio secondo quanto riportato nel seguito:



Una parte di acido tartarico è presente sottoforma del suo sale di potassio, il quale nel momento in cui vengono aggiunti i sali di calcio dà luogo a reazioni di sostituzione, di seguito indicate:



Dopo il sesto tino, viene aggiunta dell'acqua alla borlanda, che passa ad una seconda serie di sei tini. In questo tratto continua ad essere progressivamente raffreddata, a viene sottoposta a ciclonatura, prima di entrare in ciascuno degli ultimi sei tini. I cristalli di tartrato di calcio vengono separati dopo ciascuna ciclonatura, vengono trasportati verso un magazzino di stoccaggio, dove il tartrato autoprodotta è stoccato assieme al tartrato di calcio acquistato da altri stabilimenti, il quale viene poi convertito in cristallo di acido tartarico nelle fasi successive del processo.

Il processo può essere quindi rappresentato come in Figura 2.3

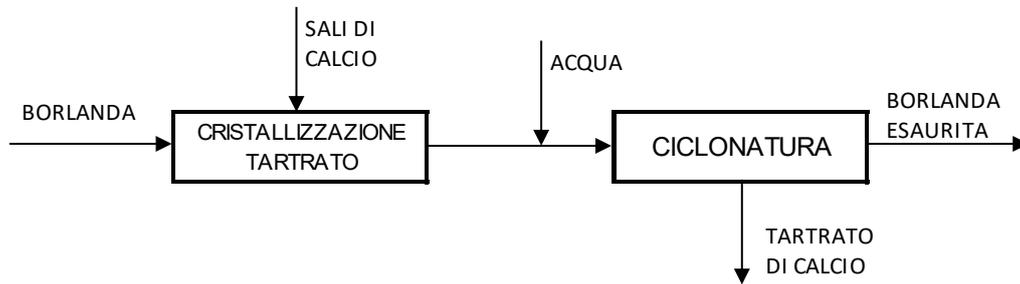


Figura 2.3: Block Flow Diagram del reparto batteria

La borlanda in uscita dalla colonna di distillazione entra nei primi sei tini, nel primo dei quali viene addizionata una miscela d'acqua, carbonato e cloruro di calcio (primo blocco), all'uscita viene addizionata d'acqua, ed inizia la serie di ciclonature (secondo blocco), nella quale viene separato il tartrato di calcio. La rimanente borlanda viene mandata alla digestione anaerobica, dove verrà convertita in biogas ricco di metano con conseguente recupero energetico in termini di energia elettrica, usata internamente allo stabilimento e venduta, ed energia termica come vapore saturo a 4 bar.

2.2 Grezzo: Dal Tartrato di Calcio al cristallo Grezzo

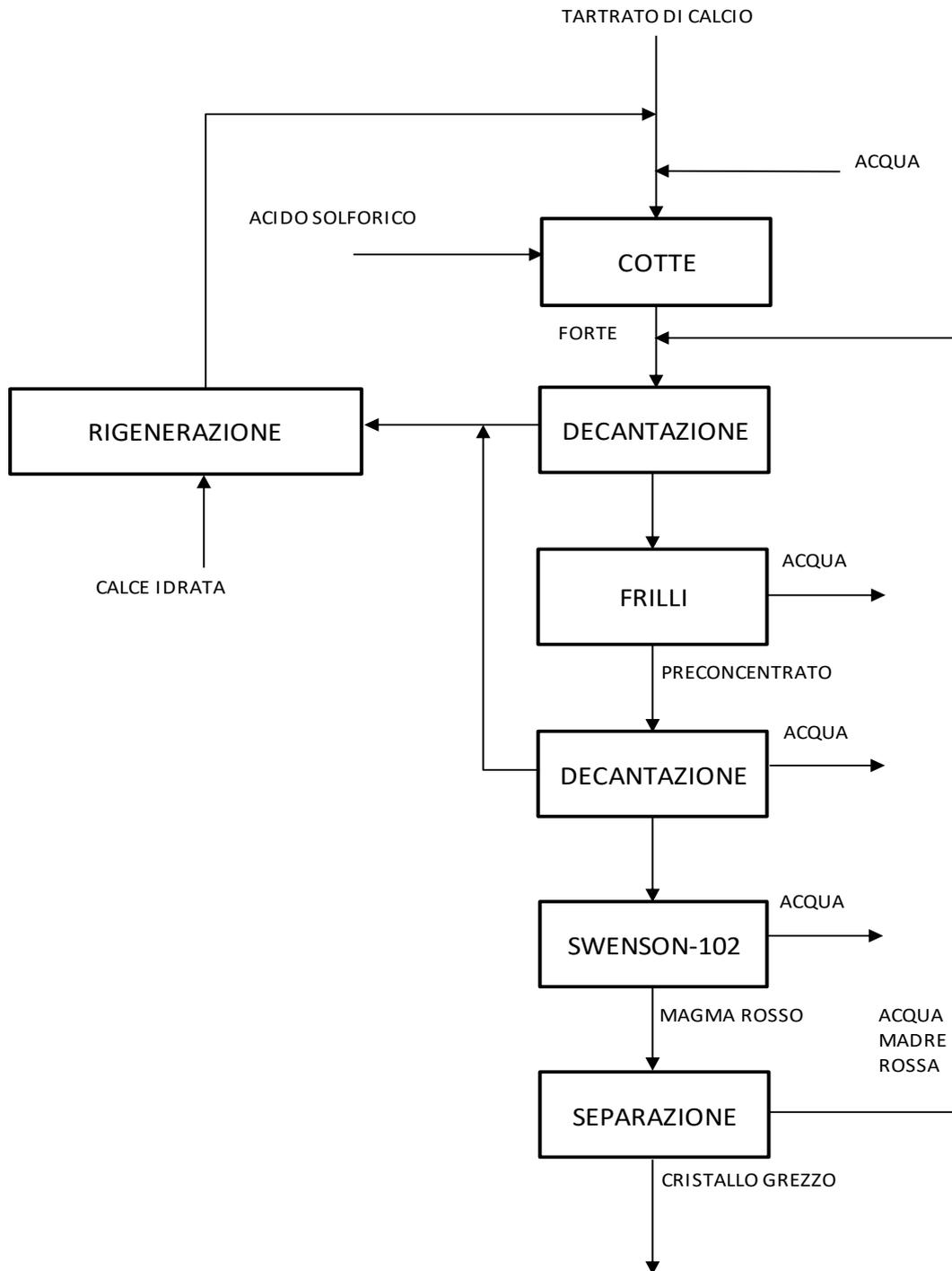


Figura 2.4: Block Flow diagram della seconda sezione di processo produttivo, in cui il tartrato viene prima riconvertito in acido tartarico, presente in una miscela acquosa e successivamente estratto come cristallo grezzo dalla centrifuga

Il tartrato di calcio viene successivamente trattato nel reparto detto “Cotte” dal quale si ottiene il “Forte” una soluzione acquosa ricca di acido tartarico, che viene fatta decantare e concentrata due volte ottenendo così acido tartarico in forma di cristallo grezzo. Lo schema del processo produttivo è riportato in Figura 2.4

2.2.1 Scomposizione

Il tartrato di calcio stoccato nel magazzino viene quindi inviato al reparto “cotte” dove si prepara una soluzione di acido tartarico, come tartrato di calcio e acqua, seguendo una ricetta che regola la quantità di tartrato in base alla concentrazione di tartarico in modo tale da avere una concentrazione stabilita di acido tartarico. La soluzione viene inviata in un filtro a piastre, Figura 2.3, dove il tartrato di calcio viene catturato dalle piastre, mentre l'acqua usata per il lavaggio del tartrato è raccolta sotto le piastre e viene inviata in un tino, dal quale verrà successivamente spurgata.



Figura 2.3: Filtro A, in cui avviene la separazione tra il tartrato umido e l'acqua usata per il lavaggio

Il tartrato umido viene trasportato con una coclea in un tino in cui viene aggiunto acido solforico, “Acqua madre rossa” e il “Debole”, due liquidi di processo riciclati dalle fasi successive del processo, di cui si parlerà in seguito. In questi tini avviene la scomposizione del tartrato secondo la reazione:



La conversione della reazione è controllata nella fase di monitoraggio, infatti dopo l'iniziale alimentazione dei reagenti, la conducibilità della soluzione è controllata e viene aggiunto altro acido solforico per garantire la completa conversione del Tartrato di calcio. A scomposizione avvenuta si forma quindi una soluzione di acido tartarico e una sospensione di solfato di calcio, la soluzione viene quindi inviata ad un filtro a piastre, Figura 2.4, ottenendo così la separazione della sospensione solida dalla soluzione.



Figura 2.4: Filtro B, in cui si separa il gesso dal Forte

La soluzione acquosa, contenente acido tartarico, acido solforico non reagito e altri composti di matrice organica, viene raccolta in una vasca, e viene detta "Forte", mentre la fase solida, costituita da gesso, rimane tra le piastre del filtro e viene successivamente prelevata e venduta come fertilizzante per terreni. Prima di liberare il gesso, avviene il lavaggio delle piastre e del gesso, in modo tale da recuperare eventuale acido tartarico presente nel solfato di calcio. L'acqua usata per il lavaggio, contenente poi acido tartarico, viene raccolta in un tino e viene chiamata "Debole" e come visto in precedenza viene riciclata per la scomposizione del tartrato di calcio.

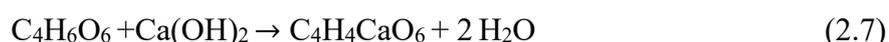
Oltre al tartrato di calcio alimentato dal magazzino, il tartrato in ingresso alle cotte può arrivare da altre due fonti, la prima è il tartrato di calcio formato dalla rigenerazione del decantato e latte di calce, come si vedrà in seguito. Il tartrato di calcio viene inviato in miscela con solfato di calcio e acqua prima del primo filtro a piastre in modo da separare l'acqua che andrà spurgata,

e il tartrato che assieme al gesso viene alimentato alle cotte. La seconda fonte di ingresso di tartrato di calcio è quello della scomposizione manuale, usata prevalentemente per il Tartrato umido, caratterizzato da una purezza inferiore rispetto al tartrato secco, ma anche quest'ultimo viene spesso usato per la scomposizione manuale, in modo tale da aumentare la produzione giornaliera. Il tartrato umido e quello secco vengono alimentati in un tino assieme ad acqua e acido solforico in forte difetto, in questo avviene un parziale prima scomposizione, il tutto viene poi inviato negli stessi tini in cui viene caricato il "tartrato umido", in cui viene completata la scomposizione.

2.2.2 Decantazione e Rigenerazione

Il "Forte" viene poi mandato per un periodo di circa cinque giorni in decantazione, la durata dipende dal volume da decantare e altri parametri come la densità e la concentrazione di acido tartarico. Il "Forte" in decantazione è unito è una miscela di processo detta "Acqua madre rossa", ricavata dalla separazione del cristallo grezzo dal "Magma rosso", come si vedrà in seguito. Il tino di decantazione è quindi composto da una miscela di "Forte" e "Acqua madre rossa" in rapporto 4:5, in questo modo si riesce a favorire la decantazione di entrambe le miscele. Infatti, l'"Acqua madre rossa" contiene molto acido tartarico, e quindi ne aumenta la concentrazione, contiene però anche un'elevata quantità di acido solforico e sostanze organiche, che la rendono molto viscosa, rallentando quindi il tempo richiesto per la decantazione. Miscelando l'"Acqua madre rossa" al "Forte" si ha una diminuzione della viscosità, accelerando dunque il processo di decantazione.

Durante la decantazione l'eventuale gesso rimasto e le varie matrici organiche hanno modo di precipitare in fondo al tino di decantazione. La miscela precipitata viene estratta dal fondo della colonna e inviata quindi ad un processo di rigenerazione, infatti poiché la miscela estratta è ricca di acido tartarico e residui organici che saturano il prodotto e ne rendono difficoltosa l'estrazione, grazie al processo di rigenerazione con calce idrata si ha precipitazione di tartrato di calcio, che viene quindi riciclato con il tartrato inizialmente alimentato al reparto cotte. Nel processo di rigenerazione, l'idrossido di calce reagisce con l'acido solforico e l'acido tartarico presente nel decantato e si ha la formazione di solfato di calcio e tartrato di calcio, secondo le reazioni:



Dopo il periodo di decantazione, il "Forte" decantato viene inviato ad un evaporatore a doppio effetto denominato "Frilli", privo dell'eventuale "Gesso" e sostanze di matrice organica. In questo modo queste sostanze inquinanti vengono eliminate dal processo produttivo, che senza

la decantazione non sarebbe possibile eliminare, inoltre si riduce lo sporcamiento che si ha nello scambiatore di calore nel lato tubo in cui passa il “forte”.

2.2.3 Frilli e Swenson-102

Dopo la prima decantazione il “Forte” viene concentrato per due volte, prima in un evaporatore ad effetto multiplo, detto “Frilli”, e dopo una seconda decantazione intermedia del “Preconcentrato” ottenuto, viene concentrato una seconda volta per evaporazione in un evaporatore detto “Swenson-102”, si ottiene così una miscela sempre più densa e ricca di acido tartarico, detta “Magma Rosso”.

2.2.3.1 Frilli

Il “Frilli”, Figura 2.5, è un evaporatore a circolazione forzata con scambiatore a fascio tubiero orizzontale esterno, la circolazione della soluzione avviene in parallelo, ossia dal primo all'ultimo effetto. È costituito da quattro effetti che lavorano ad una pressione inferiore a quella atmosferica, per ridurre la temperatura di ebollizione della soluzione di acido tartarico, che è sensibile alle alte temperature.



Figura 2.5: Frilli, evaporatore a 4 effetti

Il “Frilli” lavora attualmente solamente a due effetti. Qui avviene una prima concentrazione del “Forte” tramite l'evaporazione di parte della parte acquosa del “Forte”. L'evaporatore è dotato

di una camera evaporativa, che aumenta la sua capacità dal primo all'ultimo effetto perché aumenta la densità e di conseguenza aumenta il volume specifico.

Per riscaldare la soluzione si utilizza vapore di rete saturo proveniente da una caldaia alla pressione di 4 bar, laminato però ad una pressione inferiore a quella atmosferica, per poter lavorare a temperature inferiori, e ridurre quindi il rischio di danneggiare il prodotto.

Nella fase di avvio del processo si deve porre particolare attenzione nel dosaggio del vuoto e del vapore alimentato, poiché, come detto in precedenza, aumentando il vuoto mentre si fornisce vapore, il vapore, dal momento che ho abbassato la pressione, si trova ad una temperatura superiore alla sua temperatura di saturazione, bolle e trascina il liquido.

Il "Forte" viene alimentato al primo effetto, dove passa nel lato tubo dello scambiatore, mentre a lato mantello passa il vapore ad una pressione che varia da 0.35 a 0.1 bar. Il "forte" "Preconcentrato" entra poi al secondo effetto, dove viene riscaldato dal vapore generato al primo effetto. L'intero processo di evaporazione viene fatto lavorando con pressione inferiore a quella atmosferica, per poter operare a temperature inferiori ed evitare la degradazione dell'acido tartarico, lo stesso meccanismo avviene ai successivi evaporatori, "Swenson-102" e "Swenson-101".

2.2.3.2 "Swenson-102"

In uscita dal "Frilli", si ottiene quindi il "Preconcentrato", che come fatto per il "forte" viene mandato in un tino verticale per un paio di giorni per la decantazione. Dopo della decantazione il prodotto è inviato in un evaporatore, lo "Swenson-102".



Figura 2.6: Swenson-102

Questo concentratore, per evitare di raggiungere temperature troppe elevate, con conseguente degradazione dell'acido tartarico, opera in condizioni di vuoto, il vapore inviato entra a 4 bar ma laminato a una pressione inferiore a quella atmosferica. La miscela scaricata è uno *slurry* di colore rosso, il quale contiene acqua e acido solforico, liquidi, e acido tartarico, prevalentemente sotto forma di cristallo grezzo, questo *slurry* è detto "Magma rosso".

2.2.4 Cristallizzazione dell'acido e separazione

Il "Magma rosso" in uscita dallo "Swenson-102" è raccolto in quattro serbatoi che lavorano in parallelo in modo tale da poter lavorare in continuo. Il "Magma rosso" all'interno dei tini viene raffreddato grazie ad una serpentina che passa all'interno di ciascun serbatoio, l'abbassamento della temperatura favorisce la cristallizzazione del cristallo grezzo e ne aumenta le dimensioni del diametro dei piccoli cristalli di acido tartarico, l'aumento delle dimensioni è importante per la successiva separazione del cristallo dal "Magma rosso", abbassando la temperatura si ha quindi un aumento della resa del processo. I quattro tini vengono agitati da un mixer, questo per evitare che lo *slurry*, data la sua elevata densità e il tempo di residenza necessario per il raffreddamento e la cristallizzazione, possa formare delle incrostazioni. Una volta raggiunto il set-point di temperatura prefissato, il magma è inviato a due centrifughe dove avviene la separazione del cristallo. Alle centrifughe, oltre al "Magma rosso", viene inviata acqua che aiuta la separazione delle impurezze e dell'acido solforico dal cristallo grezzo. La parte liquida del "Magma rosso" assieme all'acqua inviata in centrifuga formano l'"Acqua Madre Rossa", soluzione acquosa che contiene acido solforico ma anche elevate quantità di acido tartarico non cristallizzato, viene quindi riciclata nei tini di decantazione del "Forte" e nella preparazione delle "Cotte". Si ottiene così il cristallo grezzo dell'acido tartarico, caratterizzato da una piccola granulometria, e un colore rossastro.

2.3 Ciclo del Bianco: Dal cristallo grezzo al cristallo bianco

Il cristallo di acido tartarico così ottenuto non soddisfa ancora le caratteristiche di purezza richieste dal mercato farmaceutico e alimentare, i quali rappresentano la maggior parte dei settori di utilizzo dell'acido tartarico prodotto presso l'Industria Chimica Valenzana. Per questo motivo è necessaria una purificazione del cristallo grezzo precedentemente ottenuto, in quello che viene detto "Ciclo del Bianco", rappresentato in Figura 2.7.

Il ciclo prevede prima una purificazione mediante l'utilizzo di carbone, successivamente il carbone viene sottratto grazie ad una filtrazione, infine si ha un'ulteriore concentrazione della soluzione in un evaporatore e dopo la ricristallizzazione, il cristallo finale è separato per centrifugazione dalla soluzione.

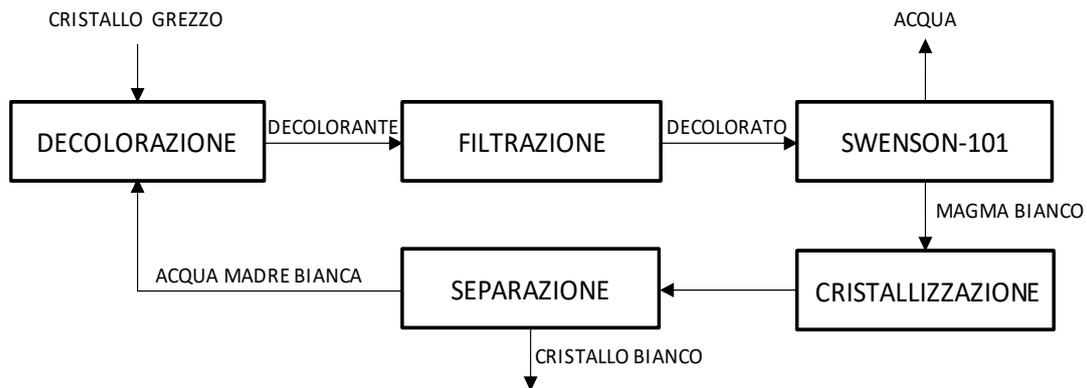


Figura 2.7: Block Flow diagram della terza sezione di processo, il “Ciclo del Bianco”, in cui il cristallo grezzo viene purificato e ricristallizzato.

2.3.1 Decolorazione e Filtrazione

2.3.1.1 Decolorazione

Il cristallo grezzo di acido tartarico separato alla centrifuga è raccolto da una coclea e viene trasportato in due tini, i quali lavorano parallelamente in modalità batch, dove è sciolto nell’ “Acqua madre bianca”, una soluzione acquosa ricca di acido tartarico, che analogamente all’ “Acqua madre rossa” è formata dalla parte liquida del “Magma bianco” e l’acqua alimentata alla centrifuga per la separazione del cristallo bianco come si vedrà in seguito. Per far avvenire la decolorazione del cristallo grezzo, sciolto nell’ “acqua madre bianca”, viene aggiunto del carbone, la decolorazione è favorita da un aumento della temperatura della miscela, mediante una serpentina, in cui passa del vapore. La miscela, di colore nero per l’aggiunta de carbone, è detta “Decolorante”, per completare quindi la purificazione, il “Decolorante” deve essere filtrato per togliere il carbone.

2.3.1.2 Filtrazione

Il “Decolorante” viene quindi filtrato passando per un pannello di filtrina, che blocca il carbone, la soluzione ricircola più volte fino a che non risulta limpida e trasparente. Una volta filtrata la miscela è detta “Decolorato”, e viene inviata allo “Swenson-101” per un’ultima concentrazione.

2.3.2 “Swenson-101” e Cristallizzazione

Analogamente a quanto è avvenuto allo “Swenson-102”, la soluzione viene concentrata grazie all’evaporazione dell’acqua. Anche in questo per evitare di lavorare a temperature troppo elevate, si opera creando il vuoto con una colonna barometrica, diminuendo così la temperatura di ebollizione della soluzione.

Quando la soluzione ha raggiunto il valore desiderato di densità, il “Magma Bianco” nome che prende la soluzione in uscita dallo “Swenson-101”, viene inviata in quattro serbatoi che

lavorano parallelamente, in cui il magma viene raffreddato, come avvenuto per il “Magma rosso”, per favorire la cristallizzazione del cristallo bianco di acido tartarico.

Raggiunto il set-point di temperatura prefissato, il “Magma bianco” viene inviato ad una centrifuga, dove è alimentata anche acqua, qui avviene la separazione del cristallo rispetto alla soluzione acquosa.

Il cristallo di acido tartarico che si ottiene dalla separazione ha un'umidità di circa 6 % in peso, prima di essere insaccato per lo stoccaggio, viene quindi essiccato con una corrente d'aria calda. Dopo l'essiccazione, l'acido è caricato in dei vagli che permettono di dividere i cristalli di acido in base alla granulometria in quattro categorie diverse, viene poi insaccato e stoccato in magazzino.

La soluzione di “Acqua madre bianca” è invece raccolta in un serbatoio, la quale viene poi riciclata nella fase di decolorazione, nel momento in cui il cristallo grezzo viene sciolto prima della decolorazione. Prima di essere riciclata vi è però uno spurgo, per eliminare dal ciclo eventuali sostanze inquinanti, come ad esempio potassio, ferro e in parte acido solforico, che entrano insieme al cristallo grezzo, seppur in piccole tracce. Senza questo spurgo non ci sarebbe alcun modo per eliminare tali sostanze inquinanti, che così facendo andrebbero ad accumularsi all'interno del ciclo, con un conseguente calo della qualità dell'acido tartarico prodotto.

Capitolo 3

Raccolta e Analisi dei dati

Dopo l'iniziale fase di comprensione dell'impianto e del processo produttivo, il primo passo per creare un modello che possa descrivere fedelmente quantitativamente e qualitativamente il processo produttivo di acido tartarico in uso presso lo stabilimento dell'Industria Chimica Valenzana, è stato quello di una dettagliata raccolta di dati delle varie quantità lavorate e prodotte giornalmente, con le relative concentrazioni di acido tartarico. Anche in questo caso la raccolta di dati è stata divisa in tre dataset, uno per ogni sezione dell'impianto, secondo la divisione descritta nel capitolo precedente.

3.1 Dataset Distilleria

Il periodo preso in esame per quanto riguarda la sezione della distilleria va da settembre 2020, data dell'inizio della campagna di produzione, fino a dicembre 2020, poiché in questo periodo, susseguente a quello delle vendemmie, sono notevoli le quantità di feccia in arrivo allo stabilimento. Nel periodo da gennaio a marzo invece le quantità di feccia è diminuita notevolmente, e quindi la sezione della distilleria non è stata in funzione, in attesa di un accumulo considerevole di feccia che garantisca un periodo minimo di lavorazione. A sua volta la raccolta dati è stata divisa in due periodi, in base al ciclo di produzione, il primo dal 23/09/20 al 27/10/20, il secondo dal 4/11/20 fino al 4/12/20.

Le quantità, con relative concentrazioni, prese in considerazione sono state:

- quantità di feccia spappolata alimentata alla colonna di distillazione e relativa concentrazione di acido tartarico;
- alcol prodotto;
- concentrazione di acido tartarico nella borlanda esaurita;
- concentrazione di acido tartarico nel tartrato di calcio umido;

I dati raccolti per questa sezione dell'impianto provengono da varie fonti. Le quantità di feccia spappolata alimentata alla colonna di distillazione vengono misurate da un contatore che totalizza il volume alimentato, il dato di feccia quotidianamente alimentata alla colonna viene fornito dalla differenza segnata dal contatore, prendendo le misurazioni alla stessa ora dei vari giorni.

I dati raccolti divisi per il primo e secondo ciclo di produzione, sono riportati rispettivamente in Tabella 3.1 e Tabella 3.2.

Tabella 3.1: Dati distilleria primo ciclo di produzione dal 23/09/20 al 27/10/20.

Giorno	Volume feccia lavorata [m ³]	C_{AT} Feccia [kg/m ³]	AT in ingresso [kg]	Litri tartrato serbatoio [l]	C_{AT} Tartrato [kg/m ³]	Alcol prodotto [l]	C_{AT} Borlarda Esaurita [kg/m ³]
23/09/2020	172,0	17,30	2975,6	4863	87,6	5812	1,47
24/09/2020	126,5	15,80	1998,4	14742	150,5	7200	1,06
25/09/2020	287,2	16,17	4644,1	10205	168,9	6950	1,21
26/09/2020	132,2	30,38	4016,6	14708	215,7	5230	1,52
27/09/2020	165,0	30,80	5082,0	14935	271,0	3500	1,44
28/09/2020	257,1	30,45	7829,6	20870	282,7	4360	1,27
29/09/2020	126,5	27,40	3465,6	24849	277,2	5160	1,22
30/09/2020	215,6	25,39	5473,1	19473	223,1	8250	1,05
01/10/2020	292,5	22,92	6703,3	25300	205,2	6920	1,40
02/10/2020	165,0	17,60	2904,0	20305	184,7	8730	1,58
03/10/2020	130,2	22,90	2981,6	15125	178,8	9440	2,80
04/10/2020	289,5	15,47	4477,6	20545	149,5	9530	1,60
05/10/2020	94,0	5,70	535,8	20514	63,6	11750	1,32
06/10/2020	250,2	24,74	6189,9	15050	157,3	8490	1,53
07/10/2020	170,2	19,24	3275,5	4792	457,5	7070	1,50
08/10/2020	133,9	17,90	2397,2	20518	191,7	10013	1,41
09/10/2020	232,1	21,71	5040,1	24849	157,7	9600	1,04
10/10/2020	262,5	22,70	5960,2	25922	138,6	9030	0,89
11/10/2020	150,0	11,50	1725,0	30607	96,5	8330	1,37
12/10/2020	221,3	25,77	5701,7	25073	182,2	8640	1,10
13/10/2020	213,8	29,87	6387,8	14268	306,8	8680	1,92
14/10/2020	256,2	26,91	6894,2	24416	287,0	7880	1,78
15/10/2020	220,9	23,16	5117,3	14708	223,8	8100	1,93
16/10/2020	227,5	24,16	5495,6	19697	251,3	11050	2,31
17/10/2020	197,9	29,54	5847,4	20025	270,2	8130	1,89
18/10/2020	226,6	24,12	5467,1	19380	299,0	8390	1,85
19/10/2020	244,6	15,06	3682,2	20516	187,7	12710	1,47
20/10/2020	224,1	13,89	3112,2	24552	116,1	10660	1,85
21/10/2020	276,7	24,94	6900,4	30133	141,6	10740	2,15
22/10/2020	188,7	17,46	3293,8	15176	190,9	8020	2,40
23/10/2020	262,0	18,73	4908,5	24882	186,7	11510	2,20
24/10/2020	269,0	23,65	6361,5	20324	219,8	10570	2,51
25/10/2020	235,0	17,16	4032,0	19980	211,9	7410	1,58
26/10/2020	198,0	18,91	3744,0	25547	103,7	13630	1,85
27/10/2020	159,0	12,40	1971,6	15083	73,2	1104	2,07

Per quanto riguarda la concentrazione di acido tartarico dell'alimentazione, quotidianamente un campione viene prelevato dal tino e la concentrazione di acido tartarico viene calcolata tramite analisi HPLC eseguite dal laboratorio di controllo qualità.

Il volume di alcol prodotto viene misurato grazie ad un contatore che misura il distillato in uscita dalla colonna di distillazione, grazie al quale si risale ogni giorno alla produzione di alcol.

La concentrazione di acido tartarico nella borlanda esaurita e nel tartrato di calcio, vengono sempre fornite da analisi HPLC eseguite dal laboratorio su campioni prelevati dai vari tini di stoccaggio.

Tabella 3.2: Dati distilleria secondo ciclo di produzione dal 4/11/20 al 4/12/20.

Giorno	Volume feccia lavorata [m ³]	C _{AT} Feccia [kg/m ³]	AT in ingresso [kg]	Litri tartrato serbatoio [l]	C _{AT} Tartrato [kg/m ³]	Alcol prodotto [l]	C _{AT} Borlanda Esaurita [kg/m ³]
04/11/2020	172,0	23,36	4017,8	6258	385,20	11910	0,61
05/11/2020	249,0	20,97	5222,1	9972	249,80	8950	1,66
06/11/2020	230,0	26,35	6059,7	15304	376,50	7040	1,79
07/11/2020	257,0	25,44	6539,3	20279	306,80	8480	1,73
08/11/2020	218,0	23,40	5100,8	21139	277,50	7920	1,78
09/11/2020	264,0	25,82	6816,0	25062	308,40	9570	1,84
10/11/2020	287,0	25,05	7188,8	20164	283,80	12630	1,02
11/11/2020	247,0	22,78	5627,1	24949	244,60	12640	1,27
12/11/2020	250,0	18,94	4734,8	20133	223,90	13400	1,78
13/11/2020	221,0	24,29	5367,0	20255	260,10	11780	1,22
14/11/2020	333,0	17,81	5931,1	15430	223,80	8780	1,02
15/11/2020	152,0	16,30	2477,6	19916	193,40	9600	1,63
16/11/2020	166,0	14,30	2373,8	20590	131,90	9480	1,18
17/11/2020	274,0	24,20	6630,0	21462	172,90	11560	1,24
18/11/2020	147,0	28,80	4233,6	20963	271,60	13540	1,24
19/11/2020	241,0	27,48	6622,8	20130	309,20	10380	1,42
20/11/2020	181,0	20,33	3679,5	14956	300,20	10520	1,30
21/11/2020	207,0	14,52	3005,0	20605	168,90	12150	1,47
22/11/2020	260,0	16,41	4265,9	15085	216,40	12810	1,32
23/11/2020	177,0	14,50	2565,7	14866	194,30	7800	2,61
24/11/2020	255,0	16,63	4239,4	14651	171,60	12220	1,37
25/11/2020	215,0	11,50	2472,4	20222	193,80	14020	1,78
26/11/2020	221,0	12,77	2822,3	15060	167,80	13780	1,83
27/11/2020	269,0	11,91	3203,3	25239	110,20	10700	1,77
28/11/2020	224,0	11,03	2470,2	15479	93,60	8390	1,64
29/11/2020	289,0	12,59	3638,9	14947	175,90	6600	1,68
30/11/2020	156,0	21,30	3322,8	14657	203,70	9680	1,47
01/12/2020	239,0	7,84	1873,4	9980	227,60	10230	2,18
02/12/2020	278,0	12,29	3416,8	14999	221,10	6100	2,39
03/12/2020	256,0	18,50	4736,0	15231	330,40	6020	3,03

Per la feccia solida e la feccia liquida non si ha una stima giornaliera di lavorazione, ma solamente il totale lavorato nell'arco di tempo dei tre mesi considerati.

La concentrazione di acido tartarico e il grado alcolico della feccia fanno invece riferimento ad un valore medio, calcolato come media ponderata considerando le varie quantità di feccia acquistata, e la relativa concentrazione di acido tartarico e grado alcolico, grazie ad analisi effettuate su un campione prelevato nel momento di arrivo della feccia presso lo stabilimento.

I dati raccolti sono stati analizzati tramite una breve analisi statistica, con l'obiettivo di andare a ricercare e valutare l'andamento dei parametri di produzione raccolti in funzione del tempo, e poter quindi stabilire quali parametri mantengono un andamento costante, e quali invece variano tra i vari giorni di produzione, e andare eventualmente a stabilire una correlazione tra le variabili.

I valori delle principali statistiche descrittive vengono riassunte in Tabella 3.3.

Tabella 3.3: Statistiche descrittive distilleria

Variabile	Media	Deviazione Standard	Minimo	Mediana	Massimo	Intervallo medio di variabilità
Volume feccia lavorata [m ³]	218,6	51,7	94,0	224,1	333,0	(166,9 - 270,2)
C _{AT} Feccia [kg/m ³]	20,1	6,0	5,7	20,3	30,8	(14,1 - 26,1)
AT in ingresso [kg]	4419,0	1647,0	536,0	4266,0	7830,0	(2772,0 - 6066,0)
Litri tartrato serbatoio [m ³]	18614,0	5427,0	4792,0	20025,0	30607,0	(13187,0 - 24041,0)
C _{AT} Tartrato [kg/m ³]	213,9	77,8	63,6	205,2	457,5	(136,2 - 291,7)
Alcol prodotto [m ³]	9250,0	2647,0	1104,0	9030,0	14020,0	(6603,0 - 11897,0)
C _{AT} Borlarda Esaurita [kg/m ³]	1,6	0,5	0,6	1,6	3,0	(1,2 - 2,1)

In primo luogo, si riportano alcuni indicatori di tendenza centrali, come la media, la mediana, che forniscono un'indicazione del valore centrale attorno al quale tende a raggrupparsi l'insieme di dati. Per trarre delle indicazioni adeguate su un fenomeno di interesse non è sufficiente però limitarsi ad un indicatore di valore medio, ma utile fare riferimento a misure di variabilità che descrivano la dispersione dei dati nel rispettivo range.

Per questo motivo oltre ai valori di media e mediana sono stati riportati i valori di massimo e minimo, che racchiudono la totalità dei dati presi in esame. Il range è però fortemente influenzato dalla presenza di outliers, ovvero da dati che differiscono fortemente dagli indicatori di tendenza centrali che perdono di efficacia nell'andare a rappresentare l'insieme di dati. Per questo motivo è preferito fare riferimento all'intervallo medio di variabilità, ottenuto sottraendo o sommando alle medie la deviazione standard, la quale definisce la distanza media dell'osservazione. L'intervallo di variabilità non contiene tutti i dati, ma gran parte di essi, con il vantaggio di risentire meno la presenza di outliers nel dataset preso in considerazione.

Oltre alle statistiche descrittive si riportano in grafico le quantità giornaliere lavorate nella sezione della distilleria, con particolare attenzione alle portate ponderali di acido tartarico contenute nella feccia alimentata e nel tartrato di calcio, che costituisce la principale uscita dell'acido tartarico da questa sezione di processo. Tali dati, ottenuti moltiplicando le quantità volumetriche per le rispettive concentrazioni, sono riportati nelle figure 3.1 e 3.2.

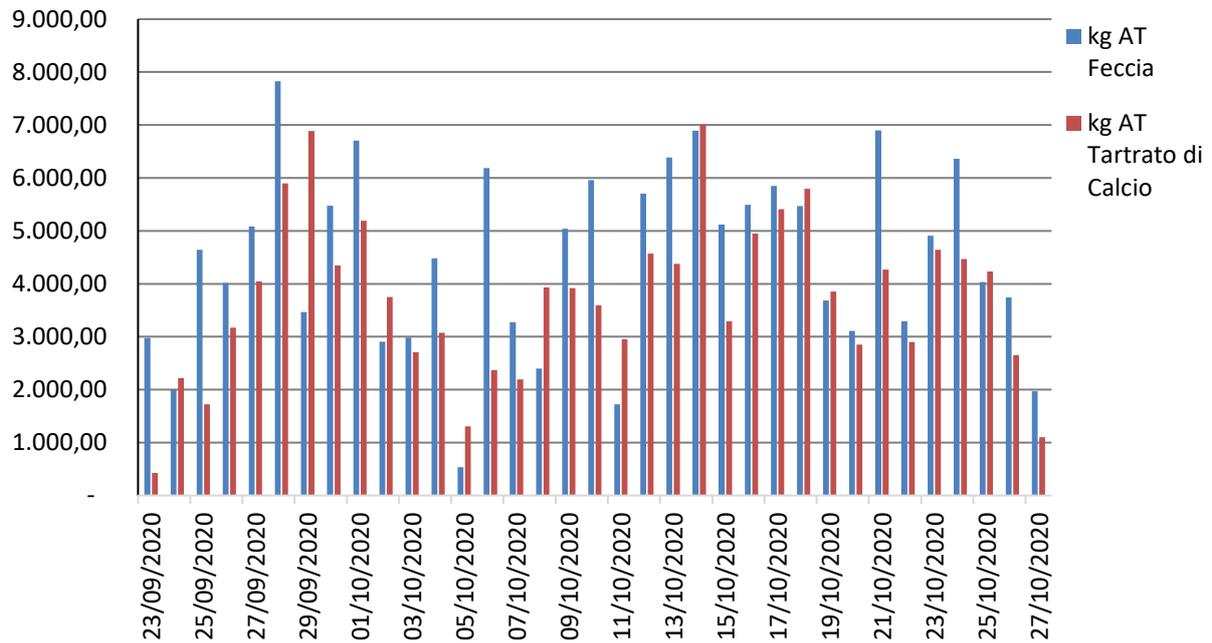


Figura 3.1: Quantità in kg di acido tartarico contenuto nella feccia e nel tartrato di calcio per ciascun giorno del primo periodo di lavorazione.

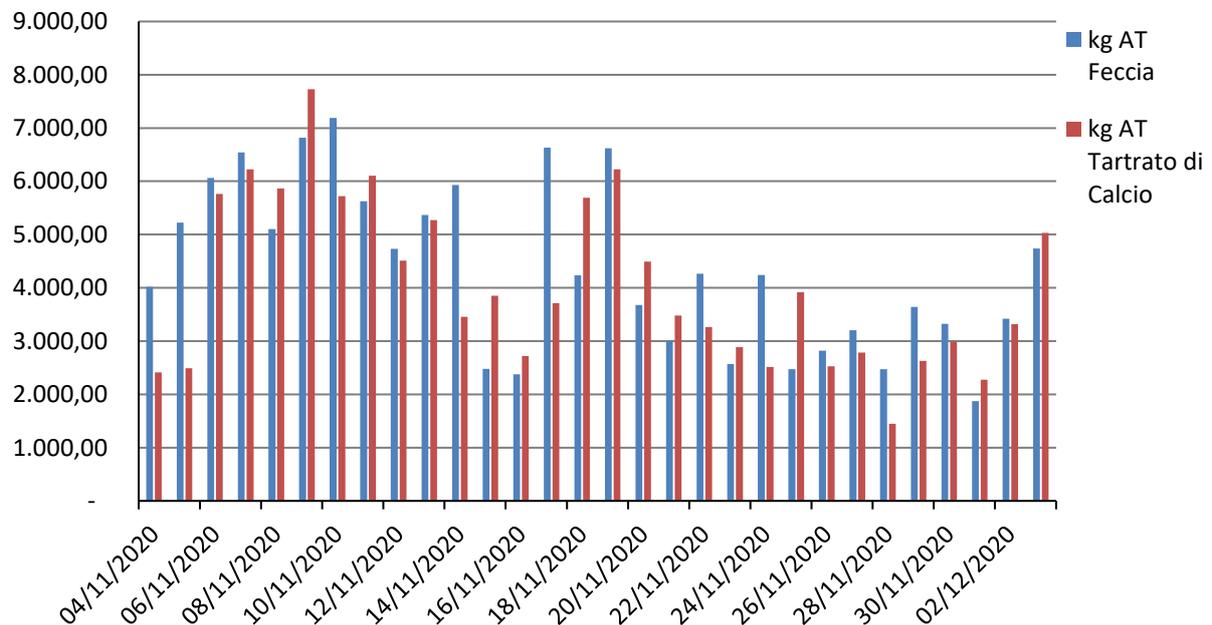


Figura 3.2: Quantità in kg di acido tartarico contenuto nella feccia e nel tartrato di calcio per ciascun giorno del secondo periodo di lavorazione.

Si può notare come all'interno della stessa campagna produttiva le quantità giornaliere lavorate variano molto, e in particolare che in alcuni giorni i kg di acido tartarico contenuto nel tartrato di calcio differiscono notevolmente da quelli contenuti nella feccia, mentre in altri le due quantità si equivalgono.

3.2 Dataset Grezzo

Nella sezione del “Grezzo”, in cui avviene la trasformazione del tartrato di calcio nel cristallo grezzo di acido tartarico, il periodo preso in considerazione è quello dal 1/03/21 al 10/03/21. Sono stati raccolti tutti i possibili dati, forniti dalle varie fonti esplicitate in seguito, che sono stati quindi riportati nelle tabelle 3.4, 3.5, 3.6. Data infatti la vastità di operazione eseguite in questa sezione, si ha preferito dividere in tre tabelle i vari dati per semplificarne la descrizione. Nella Tabella 3.4 si riportano:

- Tartrato di calcio secco alimentato, dato raccolto direttamente dal contatore in impianto;
- Rigenerato, indicato ogni giorno dagli operatori nelle schede di produzione, comprende i kg totali di tartrato di calcio, solfato di calcio e acqua che vengono prelevati dal tino di rigenerazione e aggiunti al tartrato secco prima del Filtro A;
- “Acqua madre rossa”, cioè i kg totali di “Acqua madre rossa” aggiunti alle cotte nella fase di scomposizione, indicati dagli operati ogni giorno nelle schede di produzione;
- Scomposizione manuale, la prima colonna indica kg totali inviati dalla scomposizione manuale alla scomposizione effettiva nel reparto cotto, mentre la seconda e la terza colonna indicano i kg di tartrato di calcio umido o secco aggiunti nella scomposizione manuale all’inizio della reazione. Anche questi dati vengono forniti quotidianamente dagli operatori del reparto;
- Concentrazione di acido tartarico nel tino TK29, da cui viene poi spurgata l’acqua usata per il lavaggio del tartrato;

Tabella 3.4: Dati relativi alle operazioni eseguite nel Filtro A, nella rigenerazione, nella scomposizione manuale e nel reparto cotte

GIORNO	TARTRATO SECCO ALIMENTATO	RIGENERATO	ACQUA MADRE ROSSA	SCOMPOSIZIONE MANUALE		C _{AT} ^{TK29}	
	kg			kg	kg		kg
					kg Tartrato umido	kg Tartrato secco	
01/03/2021	25.447	20.900	2.000	9.000	1.350	4.000	3,0
02/03/2021	24.892	29.700	2.000	16.600	2.400	-	3,0
03/03/2021	20.587	19.600	3.000	9.800	2.700	4.000	1,38
04/03/2021	25.900	30.200	2.000	22.000	2.400	-	1,3
05/03/2021	28.349	21.200	2.500	9.800	2.400	4.000	1,3
06/03/2021	20.657	12.000	2.500	10.300	2.600	-	1,3
07/03/2021	25.933	9.000	-	5.000	1.350	4.000	1,3
08/03/2021	24.417	23.700	2.500	14.600	-	-	1,2
09/03/2021	14.165	2.500	1.000	33.400	1.350	4.000	1,4
10/03/2021	22.979	22.000	1.300	17.500	1.350	-	1,57

In base ai dati riportati in Tabella 3.4 si possono ricavare alcune considerazioni rispetto alla variabilità delle quantità lavorate nei vari giorni. Si nota infatti che le quantità di tartrato secco alimentato, rigenerato e “Acqua madre rossa” mantengono un andamento costante nel tempo,

eccetto il 09/03/21 che può essere considerato un outlier. Per quanto riguarda la scomposizione manuale, la quantità totale inviata poi alle cotte varia molto da un giorno all'altro, mentre la quantità consumata di tartrato umido mantiene invece un andamento lineare mentre il tartrato secco scomposto nella scomposizione manuale è saltuaria. Infine, la concentrazione di acido tartarico nell'acqua usata per il lavaggio del tartrato ha visto una brusca diminuzione del valore, poiché dopo i primi due giorni di lavorazione è stato eseguito il lavaggio delle piastre del Filtro A (è infatti importante mantenere quanto più basso possibile questo valore, per minimizzare le perdite di acido tartarico).

Nella Tabella 3.5 sono riportati:

- Gesso prodotto, quantità totale e relativa frazione ponderale percentuale di acido tartarico contenuta nel gesso, ottenuta mediante analisi svolte in laboratorio;
- “Forte” prodotto e relativa concentrazione di acido tartarico, ottenuta grazie ad analisi eseguite in laboratorio con metodologia HPLC;
- “Preconcentrato” alimentato allo “Swenson-102”;

Tabella 3.5: Dati relativi alle operazioni di separazione al Filtro B, e la successiva concentrazione al Frilli

GIORNO	GESSO PRODOTTO		FORTE		PRECONCENTRATO
	kg	AT%	m ³	kg _{AT} /m ³	m ³
01/03/2021	30.000	2,48	101	208,0	57
02/03/2021	26.600	2,48	61	-	64
03/03/2021	27.620	2,48	62	196,4	76
04/03/2021	27.480	0,44	71	-	75
05/03/2021	31.300	0,81	93	201,8	76
06/03/2021	30.680	0,85	85	-	72
07/03/2021	30.920	0,62	68	219,2	77
08/03/2021	26.280	0,62	60	-	74
09/03/2021	26.900	0,62	69	218,1	74
10/03/2021	30.980	0,59	52	-	73

Rispetto ai dati riportati in Tabella 3.5 si nota come la quantità di gesso prodotto è costante nel tempo, mentre la concentrazione di acido tartarico diminuisce dopo i primi tre giorni di lavorazione a causa del lavaggio delle piastre del filtro B, che, come detto in precedenza, è fondamentale il controllo di questi parametri per minimizzare le perdite legate alla lavorazione del tartrato di calcio, e massimizzare quindi la resa del processo. La produzione di “Forte” ha un andamento altalenante nei vari giorni di produzione, mentre i valori della concentrazione di acido tartarico, nonostante sia disponibile solo in alcuni giorni, dimostra una tendenza costante. Infine, il volume alimentato di “Preconcentrato” dopo i primi due giorni di avviamento mantiene un andamento costante nei vari giorni.

In Tabella 3.6 si riassumono i valori riguardanti il “Magma rosso” in uscita dallo Swenson-102, in termini di densità, di concentrazione di acido tartarico, di acido solforico calcolati in laboratorio. Inoltre, si riporta il valore di volume centrifugato, misurato dai contatori presenti in impianto.

Tabella 3.6: Dati relativi al magma rosso

GIORNO	DENSITA'	C_{H2SO4}	C_{AT}	VOLUME CENTRIFUGATO
	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	m ³
01/03/2021	-	-	-	55,8
02/03/2021	1.558	198,8	1016,8	43,7
03/03/2021	-	-	-	24
04/03/2021	1.587	182,8	1011,0	33
05/03/2021	-	-	-	33,3
06/03/2021	1.575	182,3	970,3	37,1
07/03/2021	-	-	-	51,8
08/03/2021	1.603	205,3	954,0	41,6
09/03/2021	-	-	-	54,1
10/03/2021	1.582	216,1	963,9	53,1

I valori di densità, concentrazione di acido solforico e acido tartarico, nonostante siano disponibili solo per le metà dei giorni, dimostrano come questi parametri cambiano da un giorno all'altro, mantenendo però un valore vicini a quello della tendenza centrale. Il volume di “Magma rosso” centrifugato è molto variabile, che escludendo i valori del 3 e il 4 marzo, outliers dovuti a motivi d'impianto.

3.2 Dataset Bianco

L'ultimo dataset riportato contiene i dati della sezione del bianco, che fanno riferimento ai periodi di lavorazione dal 11/10/20 al 20/10/20 e dal 21/11/20 al 02/12/20. Come per la sezione precedente i dati vengono riportati in due tabelle distinte. Nella Tabella 3.8 si riportano:

a) AT GREZZO: corrisponde alla quantità in kg di cristallo grezzo che in un giorno entra nel ciclo del bianco dalla sezione del grezzo, è il punto d'unione delle due sezioni. Questa quantità non proviene da una misurata diretta sull'impianto, ma viene ricavata da una relazione basata su dati misurabili dal processo. Allo SCADA, piattaforma utilizzata per il controllo del processo, è infatti possibile monitorare e seguire l'andamento di un decolorato, dalla soluzione di partenza costituita dall'acqua madre bianca, fino al momento finale in cui viene sciolto il cristallo grezzo. Si conosce inoltre il volume iniziale di acqua madre bianca in cui viene scaricato il cristallo grezzo, poiché il tino viene riempito fino all'accensione del segnale di livello, a cui corrispondono 7,2 m³.

La quantità di acido tartarico entrato come cristallo grezzo è quindi ricavabile come differenza tra la quantità iniziale e quella finale.

$$\Delta AT^{Grezzo} = m_{AT}^2 - m_{AT}^1 \quad (3.1)$$

La quantità di acido tartarico è ricavabile conoscendo il volume e la concentrazione nell'istante in cui si desidera calcolare la massa di acido tartarico. Poiché nel caso considerato l'analisi mediante HPLC non può essere effettuata per ogni singolo decolorato lavorato, risultata utile andare a definire la concentrazione come prodotto tra la densità della miscela e frazione ponderale del componente interessato.

$$C_{AT}^1 = \rho^1 w_{AT}^1 \quad (3.2)$$

Quindi il problema si riconduce nel a determinare la frazione ponderale di acido tartarico all'inizio e alla fine del decolorato considerato. Per tale scopo si ricorre all'utilizzo della Tabella 3.8 creata in laboratorio, in cui si calcola la densità di una miscela composta da acqua e acido tartarico, al variare della frazione ponderale di acido tartarico. Si assume dunque che la miscela nel momento iniziale e finale sia composta solamente da acqua e acido tartarico, trascurando dunque la presenza di acido solforico, il quale è comunque in quantità notevolmente inferiori rispetto agli altri due componenti della miscela. Le frazioni ponderali vengono quindi calcolate attraverso un'interpolazione di secondo grado basata sui dati riportati in Tabella 3.7.

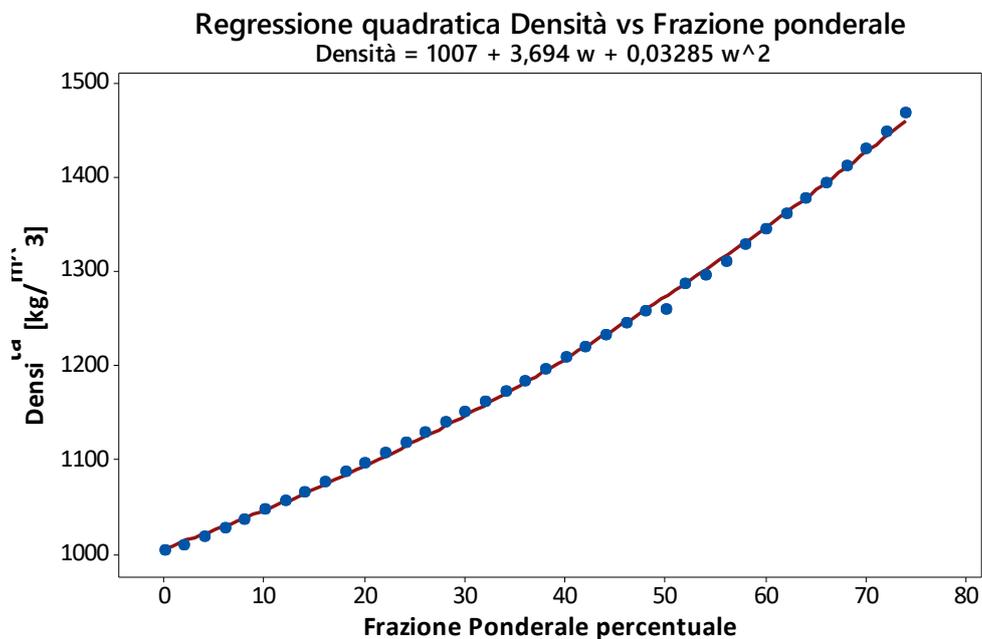


Figura 3.3: Regressione di secondo grado della basata su dati riportati in tabella 3.8.

Tabella 3.7: Dati sperimentali di densità di una miscela bicomponente acqua-acido tartarico al variare della frazione ponderale di acido tartarico.

Frazione ponderale	Densità	Frazione ponderale	Densità
%	kg/m ³	%	kg/m ³
0	1004,5	38	1195,9
2	1009	40	1207,8
4	1017,9	42	1219,8
6	1027,3	44	1231,7
8	1037,1	46	1244,1
10	1046,9	48	1256,8
12	1056,5	50	1259,6
14	1066,1	52	1286,8
16	1076,1	54	1296,1
18	1086,5	56	1309,3
20	1096,9	58	1327,5
22	1107,2	60	1343,6
24	1117,5	62	1360
26	1128,2	64	1376,9
28	1139,3	66	1394,2
30	1150,5	68	1410,6
32	1161,5	70	1428,7
34	1172,6	72	1447,6
36	1184	74	1468

La massa di acido tartarico nell'istante iniziale (1) e finale (2) del decolorato si possono quindi ricavare come:

$$m_{AT}^1 = \rho^1 w_{AT}^1 V^1 \quad (3.3)$$

$$m_{AT}^2 = \rho^2 w_{AT}^2 V^2 \quad (3.4)$$

L'equazione 3.1 può essere riscritta come:

$$\Delta m_{AT}^{Grezzo} = \rho^2 w_{AT}^2 V^2 - \rho^1 w_{AT}^1 V^1 \quad (3.5)$$

L'unica incognita rimanente rispetto l'equazione 3.5 è il volume finale del decolorato, esso può essere ricavato andando a sommare al volume iniziale i volumi parziali, di acqua e acido tartarico entrati in questa fase del processo, i quali si possono esprimere come rapporto della massa e la rispettiva densità.

$$V^2 = V^1 + \frac{\Delta m_{AT}^{Grezzo}}{\rho_{AT}} + \frac{\Delta m_{H_2O}^{Grezzo}}{\rho_{H_2O}} \quad (3.6)$$

A sua volta l'acqua in ingresso contenuta nel cristallo grezzo è funzione dell'umidità del cristallo, pari al 5% in peso rispetto all'acido tartarico. Unendo questa informazione alle equazioni 3.6 e 3.5 si ottiene un'equazione, la 3.7, che contiene come incognite solamente la massa di acido tartarico in ingresso al processo.

$$\Delta m_{AT}^{Grezzo} = \rho^2 w_{AT}^2 \left(V^1 + \frac{\Delta m_{AT}^{Grezzo}}{\rho_{AT}} + \frac{\Delta m_{AT}^{Grezzo} w_{H_2O}^{Grezzo}}{\rho_{H_2O}} \right) - \rho^1 w_{AT}^1 V^1 \quad (3.7)$$

Da (3.7) si può esplicitare la quantità di acido tartarico entrato come cristallo grezzo.

$$\Delta m_{AT}^{Grezzo} = \rho^2 w_{AT}^2 \left(V^1 + \frac{\Delta m_{AT}^{Grezzo}}{\rho_{AT}} + \frac{\Delta m_{AT}^{Grezzo} w_{H_2O}^{Grezzo}}{\rho_{H_2O}} \right) - \rho^1 w_{AT}^1 V^1 \quad (3.7)$$

- b) DENSITA' DECOLORANTE: viene calcolato come media della densità finale raggiunta dai decolorati lavorati in un giorno.
- c) VAPORE RETE SW-101: è misurato da dati d'impianto.
- d) AT PRODOTTO: è misurato dal reparto confezionamento del prodotto finito.
- e) DENSITA': calcolato come media della densità iniziale dei decolorati lavorati in un giorno.

Tabella 3.8: Dati relativi ai periodi di produzione di ottobre, novembre, dicembre della fase di decolorazione, di acido tartarico grezzo e puro lavorato e vapore alimentato allo Swenson-101.

GIORNI	AT GREZZO	DENSITA' DECOLORANTE	VAPORE RETE SW-101	AT PRODOTTO	DENSITA' ACQUA MADRE BIANCA
	[kg/d]	[kg/m ³]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/m ³]
11/10/2020	18.209	1.300	29.135	11.991	1.206
12/10/2020	13.568	1.316	30.650	16.684	1.247
13/10/2020	16.024	1.329	30.575	14.619	1.274
14/10/2020	17.664	1.331	30.000	16.875	1.258
15/10/2020	12.341	1.323	32.195	14.232	1.267
16/10/2020	15.417	1.333	33.600	14.236	1.268
17/10/2020	14.876	1.325	31.200	16.408	1.265
18/10/2020	13.160	1.329	26.500	15.131	1.245
19/10/2020	12.576	1.332	31.200	13.531	1.249
20/10/2020	14.185	1.332	26.400	15.399	1.265
21/10/2020	12.351	1.321	32.000	13.221	1.265
22/10/2020	15.964	1.327	28.250	15.892	1.264
23/10/2020	9.222	1.319	7.800	13.479	1.259
20/11/2020	10.585	1.313	18.000	5.967	1.242
21/11/2020	12.584	1.326	26.000	9.211	1.254
22/11/2020	14.101	1.321	29.000	15.567	1.259
23/11/2020	5.695	1.320	25.200	6.209	1.263
24/11/2020	13.461	1.321	31.200	11.694	1.259
25/11/2020	13.057	1.333	29.100	12.308	1.262
26/11/2020	12.680	1.329	32.300	11.922	1.273
27/11/2020	13.761	1.330	30.100	15.884	1.270
28/11/2020	12.753	1.327	31.800	11.167	1.274
29/11/2020	9.623	1.326	29.800	15.908	1.280
30/11/2020	10.992	1.325	30.250	14.460	1.276
01/12/2020	9.056	1.328	23.790	9.325	1.272
02/12/2020	7.052	1.335	-	6.786	1.267

Nella Tabella 3.9 sono riportati i dati relativi al “Magma bianco” e alla centrifugazione che avviene nell’apparecchiatura C601, in particolare si riporta la portata volumetrica del “Magma bianco”, e relativi informazioni di densità, concentrazione di acido tartarico e acido solforico.

Tabella 3.9: Dati relativi ai periodi di produzione di ottobre, novembre, dicembre, informazioni riguardanti la centrifugazione del “Magma bianco” e quantità d’acqua alimentata alla centrifuga.

GIORNI	V ^{MB} [m ³ /d]	COMPOSIZIONE MAGMA BIANCO			H ₂ O C601 [m ³ /d]
		DENSITA' [kg/m ³]	C _{AT} [kg/m ³]	C _{H₂SO₄} [kg/m ³]	
11/10/2020	38	-	-	-	10,0
12/10/2020	40	-	-	-	10,0
13/10/2020	36	1.429,0	1.014,7	67,4	10,0
14/10/2020	41	1.430,0	1.063,1	40,4	9,6
15/10/2020	40	-	-	-	10,0
16/10/2020	43	1.427,0	1.023,0	66,6	9,6
17/10/2020	38	-	-	-	10,5
18/10/2020	30	-	-	-	11,5
19/10/2020	41	-	-	-	12,0
20/10/2020	34	1.389,0	697,4	63,3	12,0
21/10/2020	39	-	-	-	12,0
22/10/2020	31	-	-	-	12,0
23/10/2020	40	-	-	-	12,0
20/11/2020	-	1.498,7	-	-	-
21/11/2020	29	1.498,7	1.144,9	66,8	10
22/11/2020	41	1.498,7	-	-	10
23/11/2020	15	1.498,7	-	-	10,4
24/11/2020	36	1.498,7	-	-	13,2
25/11/2020	37	1.419,8	1.016,8	79,7	13,2
26/11/2020	37	1.419,8	-	-	13,2
27/11/2020	39	1.455,9	1.226,5	74,5	13,2
28/11/2020	42	1.419,8	-	-	13,2
29/11/2020	41	1.419,8	-	-	13,2
30/11/2020	37	1.418,0	1.050,7	31,2	13,2
01/12/2020	39	1.478,0	1.020,0	33,2	13,2
02/12/2020	24	1.478,0	-	-	6,5

È interessante calcolare il coefficiente di correlazione tra la produzione giornaliera di acido tartarico rispetto nelle altre variabili riportate in Tabella 3.8 e 3.9, per poter stabilire quali parametri influenzino maggiormente la produzione giornaliera. I coefficienti di correlazione, calcolati con il programma statistico “Minitab” sono riassunti in Tabella 3.11.

Tabella 3.11: coefficienti di correlazione tra l'acido tartarico prodotto in un giorno e le altre variabili giornaliere misurate per la sezione del bianco.

	AT GREZZO	DENSITA' DECOLORANTE	V ^{MB}	H ₂ O C601	DENSITA' AMB
AT PRODOTTO	0,628	0,162	0,701	0,438	0,125

La correlazione tra due variabili è tanto forte tanto quanto il valore è vicino a 1, mentre è “Debole” se il valore è vicino a 0. Come si può vedere dai valori riportati in Tabella 3.11, le variabili che presentano una correlazione rilevante con la produzione giornaliera di acido tartarico sono la portata volumetrica di “Magma bianco” e la portata ponderale di cristallo grezzo. Per queste due variabili sono costruite le Figure 3.3 e 3.4, in qui si rappresentano i grafici di dispersione dell'acido tartarico prodotto rispetto al cristallo grezzo e alla portata volumetrica di “Magma bianco”, rispettivamente.

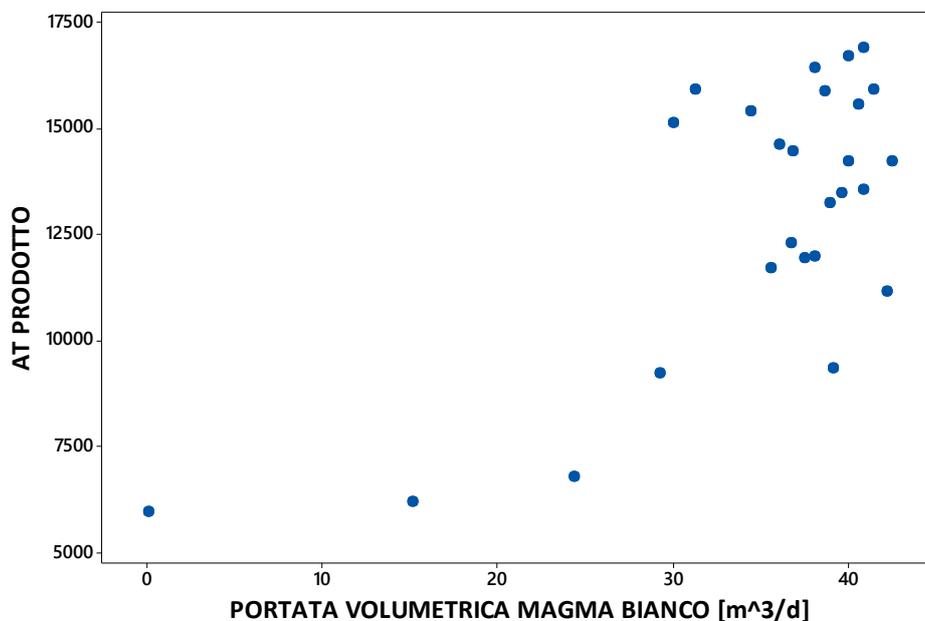


Figure 3.3: Grafico di dispersione: acido tartarico prodotto contro portata volumetrica magma bianco

Come si può notare dai due grafici la portata volumetrica di “Magma bianco” ha una variabilità ridotta, a parte alcuni giorni di avviamento dello Swenson-101 in cui essa è inferiore rispetto al solito, per la maggior parte dei giorni la portata volumetrica di “Magma bianco” varia tra 30 e 40 m³/d. Ovviamente, essendo l'ultimo step di lavorazione in cui avviene la separazione del cristallo bianco di acido tartarico, esso influisce notevolmente sulla produzione giornaliera. Ciò nonostante, la portata centrifugata da sola non basta per predire la quantità prodotta in un giorno, in quanto nel grafico riportato in Figura 3.3 non si tiene conto della concentrazione di acido tartarico, che influenza la quantità contenuta in un singolo metro cubo di “Magma bianco” centrifugato.

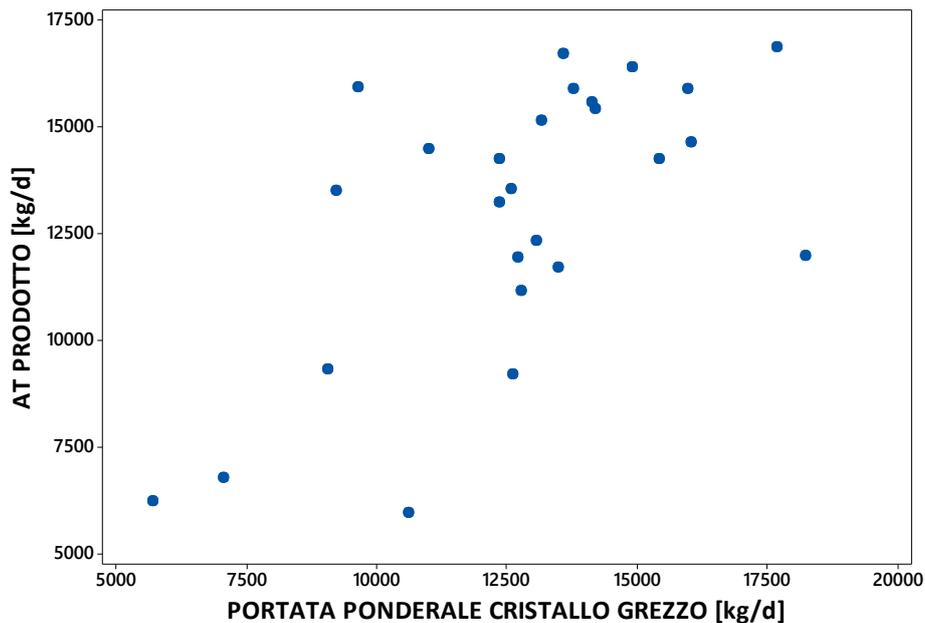


Figure 3.4: Grafico di dispersione: acido tartarico prodotto contro portata ponderale cristallo grezzo

La quantità di cristallo grezzo che in un giorno entra nel ciclo del bianco ha una notevole importanza nella produzione giornaliera di acido tartarico, poiché è l'alimentazione di acido tartarico e influenza poi la velocità del ciclo. Di conseguenza, se la quantità di grezzo entrata nel ciclo è notevole, si potranno lavorare più colorati in un giorno, avere una maggiore quantità alimentabile allo Swenson-101 e di conseguenza una maggior portata volumetrica di "Magma bianco". Al contrario se la quantità in ingresso è più bassa tutto il ciclo ne risente con un calo di produzione inevitabile.

Grazie ai dati riportati in questo capitolo e alle considerazioni effettuate è possibile, nel capitolo 4 sviluppare una dettagliata analisi con bilanci di materia ed energia di quelle che sono le quantità consumate e prodotte per ciascun materiale in un giorno di lavorazione presso l'Industria Chimica Valenzana.

Capitolo 4

Descrizione e validazione del modello

Dopo la raccolta ed analisi dati dall'impianto, si è proceduto con l'analisi del processo produttivo, diviso nelle tre sezioni viste in precedenza, attraverso bilanci di materia e bilanci di energia applicati di volta in volta alla porzione di processo considerata. Le basi di calcolo considerate per l'analisi del processo sono state le portate giornaliere dei vari componenti.

4.1 Analisi prima sezione: Distilleria

4.1.1 Spappolo

Per la prima sezione di processo i dati considerati sono stati quelli presenti nelle tabelle 3.1, 3.2, 3.3 presentate nel capitolo precedente.

In questo caso le quantità di feccia solida e liquida lavorata fanno riferimento al totale consumato nei 64 giorni di lavorazione considerati. La quantità di acido tartarico contenuta nelle due tipologie di feccia è calcolata come prodotto della quantità di feccia e la rispettiva frazione ponderale.

$$AT^{Liquida} = m^{Liquida} \cdot w_{AT}^{Liquida} \quad (4.1)$$

$$AT^{Solida} = m^{Solida} \cdot w_{AT}^{Solida} \quad (4.2)$$

L'acido tartarico totale (AT^{Totale}), espresso in kg, è ottenuto sommando la quantità presente nella feccia solida e l'acido presente nella feccia liquida.

$$AT^{Totale} = AT^{Solida} + AT^{Liquida} \quad (4.3)$$

La concentrazione di acido tartarico presente nell'alimentazione della colonna di distillazione è stata quindi calcolata come rapporto tra la quantità totale di acido tartarico e il volume totale alimentato ($\dot{V}^{Alimentazione}$) alla colonna di distillazione, come espresso dall'equazione 4.4.

$$C_{AT}^{Alimentazione} = \frac{AT^{Totale}}{\dot{V}^{Alimentazione}} \quad (4.4)$$

Analogo procedimento è stato effettuato anche per la concentrazione di etanolo contenuto nell'alimentazione. L'unica differenza rispetto il caso precedente si riscontra nella

concentrazione di etanolo nella feccia liquida, una misura che viene fornita dal laboratorio in termini di ml di etanolo in 100 ml di feccia liquida, anziché in termine di frazione ponderale come negli altri casi. Tale misura viene convertita in frazione ponderale moltiplicandola per la densità dell'etanolo e dividendola per la densità della feccia liquida, la quale viene assunta pari alla densità dell'acqua, poiché in questa condizione la feccia è altamente diluita e le proprietà fisiche si possono ricondurre a quelle dell'acqua.

$$w_{EtOH}^{Liquida} = \frac{mL_{EtOH}^{Liquida}}{100mL_{Feccia}^{Liquida}} \cdot \frac{\rho_{EtOH}}{\rho_{Feccia}^{Liquida}} \quad (4.5)$$

$$EtOH^{Liquida} = m^{Liquida} \cdot w_{EtOH}^{Liquida} \quad (4.6)$$

$$EtOH^{Solida} = m^{Solida} \cdot w_{EtOH}^{Solida} \quad (4.7)$$

$$EtOH^{Totale} = EtOH^{Solida} + EtOH^{Liquida} \quad (4.8)$$

$$C_{EtOH}^{Alimentazione} = \frac{EtOH^{Totale}}{\dot{V}^{Alimentazione}} \quad (4.9)$$

I risultati che si ottengono sono riportati in Tabella 4.1

Tabella 4.1: quantità totali, nei 64 giorni di lavorazione considerati, di acido tartarico ed etanolo contenuti nella feccia liquida e solida, e rispettiva concentrazione nell'alimentazione alla colonna di distillazione

	Feccia Liquida [kg]	Feccia Solida [kg]	Totale [kg]	C ^{Alimentazione} [kg/m ³]
Acido Tartarico	62.597	228.870	291.460	20,512
Etanolo	319.170	152.470	471.640	33,201

4.1.2 Distillazione

A valle dello spappolo, si ha la colonna di distillazione, dove avviene la separazione della parte alcolica contenuta nella feccia dal resto della soluzione.

In questa fase del processo il sistema è stato considerato bicomponente, assumendo che l'alimentazione sia una soluzione composta solamente da acqua ed etanolo. Il distillato è composto prevalentemente da etanolo mentre il residuo è una soluzione acquosa chiamata borlanda.

I dati conosciuti di questa fase del processo sono:

- Portata e concentrazione dell'alimentazione;
- Portata di distillato e frazione volumetrica dell'etanolo misurata da analisi di laboratorio. La quantità di alcol prodotta quotidianamente è stata misurata e riportata nelle tabelle 3.1 e 3.2. In questa fase si considera la media giornaliera di alcol prodotto.
- Frazione volumetrica dell'etanolo nel residuo da analisi di laboratorio.

Le incognite sono quindi costituite dalla quantità di vapor d'acqua alimentata a fondo colonna, necessaria per fornire calore ed ottenere la separazione dei due componenti, che una volta entrato in colonna condensa e va ad unirsi alla borlanda in uscita a fondo colonna.

Il bilancio di materia sulla colonna di distillazione, raffigurata in Figura 4.1, è stato calcolato su base molare, riferendo le portate su base oraria, e le concentrazioni in frazioni molari.

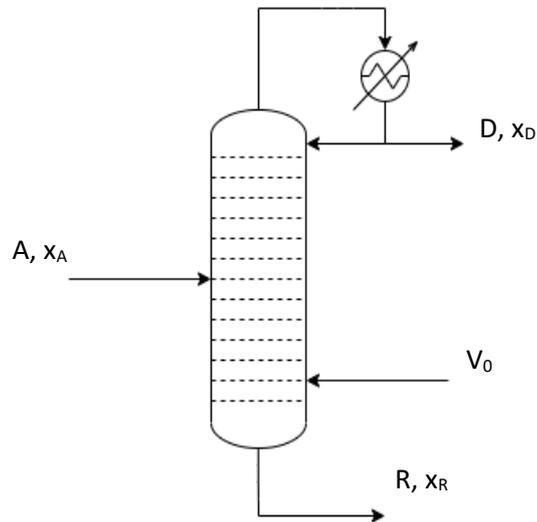


Figura 4.1: schema colonna di distillazione

È necessario quindi trasformare la concentrazione dell'etanolo nell'alimentazione e le frazioni volumetriche del distillato e del residuo in frazioni molari, tramite l'utilizzo di formule opportune. Al fine di ricavare queste conversioni è necessario calcolare la densità e il peso molecolare per le tre correnti considerate, i cui valori sono riportati in Tabella 4.2, mentre i valori ottenuti per le frazioni molari sono riportati in Tabella 4.3.

Tabella 4.2: Valori del peso molecolare e della densità per alimentazione, distillato e residuo, calcolati tramite "Mixing rules" basate sulle proprietà dei componenti puri.

	PM [kg/kmol]	ρ [kg/m ³]
Alimentazione	18,3	1067,8
Distillato	39,5	813,2
Residuo	18,0	1079,2

Tabella 4.3: Valori delle frazioni volumetriche (x_i^v), ponderali (w_i) e molari (x_i) dell'alimentazione, del distillato e del Residuo. I dati evidenziati in verde si riferiscono a dati forniti da analisi di laboratorio.

	x_i^v	w_i	x_i
Alimentazione	0,042	0,031	0,012
Distillato	0,920	0,894	0,767
Residuo	0,00297	0,00198	0,00099

Si sono ottenuti i bilanci globali, sia per l'etanolo, sia per tutta la miscela.

$$Ax_A = Dx_D + Rx_R \quad (4.10)$$

$$A + V_0 = D + R \quad (4.11)$$

Da 4.10 e 4.11 si ricavano la portata molare del residuo e del vapore alimentato a fondo colonna:

$$R = \frac{Ax_A - Dx_D}{x_R} \quad (4.12)$$

$$V_0 = D + R - A \quad (4.13)$$

I dati così ottenuti sono riportati in Tabella 4.4:

Tabella 4.4: portate delle correnti d'ingresso e d'uscita della colonna di distillazione, su base giornaliera.

	Alimentazione	Distillato	Residuo	Vapore
Portata molare [kmol/d]	12.920	193,0	15.930	3.1980
Portata volumetrica [m ³ /d]	222,1	9,424	265,93	57,580
Portata ponderale [kg/d]	237.100	7.663	287.000	57.580

4.1.3 Batteria

La corrente in uscita come residuo dalla colonna di distillazione, che contiene la feccia priva dell'etanolo è detta borlanda, viene inviata alla "Batteria", dove come descritto nel sottoparagrafo 2.1.3, l'acido tartarico presente viene convertito in tartrato di calcio, grazie all'aggiunta di Sali di calcio, e poi separato dal resto della parte liquida.

Il processo può essere schematizzato come in Figura 4.2:

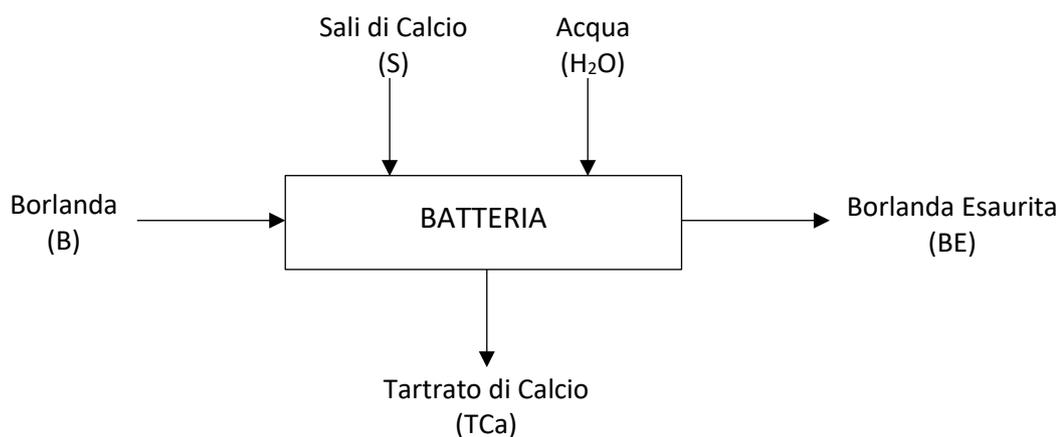


Figura 4.2: Schema semplificato della batteria del tartrato.

Basandosi su questo schema di processo è possibile scrivere due bilanci di materia, il primo è un bilancio totale di tutte le specie chimiche entranti ed uscenti dalla batteria (4.14), mentre il secondo è riferito all'acido tartarico (4.15). In (4.15) non sono presenti le portate di acqua e della soluzione salina di calcio poiché la loro concentrazione di acido tartarico è nulla.

$$B + H_2O + S = BE + TCa \quad (4.14)$$

$$B \cdot C_{AT}^B = BE \cdot C_{AT}^{BE} + TCa \cdot C_{AT}^{TCa} \quad (4.15)$$

Rispetto ai bilanci di materia i dati disponibili sono:

- Borlanda: la portata coincide con la portata del residuo in uscita dalla colonna di distillazione, mentre la concentrazione è fornita dalla concentrazione di acido tartarico dell'alimentazione alla colonna di distillazione, moltiplicata per il rapporto tra le portate di borlanda e l'alimentazione alla colonna (4.16). Questo è possibile assumendo che tutto l'acido tartarico presente nella feccia inizialmente alimentata alla colonna finisca nel residuo, un'ipotesi ragionevole in quanto è noto che la temperatura di fusione dell'acido tartarico è 170°C.

$$C_{AT}^B = C_{AT}^{Alimentazione} \cdot \frac{\dot{V}^{Alim}}{\dot{V}^B} \quad (4.16)$$

- Soluzione salina di Calcio: la soluzione salina composta da acqua, cloruro di calcio e carbonato di calcio è preparata in modo tale che il cloruro di calcio sia in difetto del 25% rispetto allo stechiometrico, mentre il carbonato di calcio è in eccesso del 25% rispetto allo stechiometrico. La sospensione solida di carbonato di calcio è costituita dal 25% di solido, mentre la soluzione di cloruro è del 33%.
- Acqua: da dati d'impianto in batteria vengono aggiunti circa 4m³ all'ora.
- Borlanda esaurita: la concentrazione è fornita come media pesata dei dati presenti in Tabella 3.1 e Tabella 3.2.
- Tartrato di calcio: la concentrazione di acido tartarico è calcolata come media dei dati riportati nelle tabelle 3.1 e 3.2.

Le incognite del sistema preso in esame sono quindi le portate di borlanda impoverita di acido tartarico e del tartrato di calcio. Risolvendo quindi i bilanci si ricavano le equazioni 4.17 e 4.18, le quali esplicitano le due incognite:

$$BE = B + H_2O + S - TCa \quad (4.17)$$

$$TCa = \frac{B \cdot C_{AT}^B - (B + H_2O + S) \cdot C_{AT}^{BE}}{(C_{AT}^{TCa} - C_{AT}^{BE})} \quad (4.18)$$

È possibile così calcolare quindi tutti i valori delle portate e delle concentrazioni, che sono riportati nella Tabella 4.5:

Tabella 4.5: Dati relativi alla lavorazione della Batteria

	Borlanda	Sali di Calcio	Acqua	Borlanda Esaurita	Tartrato di Calcio
Portata volumetrica [m ³ /d]	270,30	11,38	96,00	359,12	18,56
C _{AT} [kg/m ³]	16,85	-	-	1,63	213,90

4.1.4 Schema di processo della Distilleria

Dopo aver analizzato lo spappolo e la batteria del tartrato, l'intera sezione di processo è stato rappresentata tramite un diagramma a blocchi, raffigurato in Figura 4.3, le cui stream di processo sono riportate nelle tabelle 4.6. e 4.7

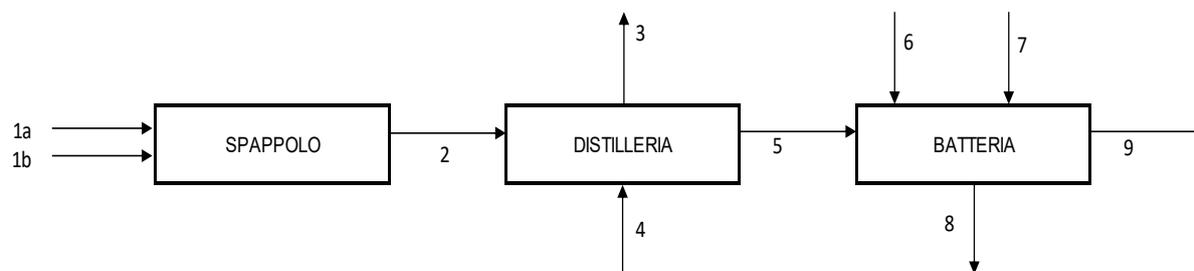


Figura 4.3: Schema di processo con diagramma a blocchi della sezione "Distilleria"

Tabella 4.6: Dati in ingresso allo spappolo, totali dei 64 giorni di lavorazione presi in considerazione

	FECCIA SOLIDA (1a)	FECCIA LIQUIDA (1b)
Quantità lavorata	4.564.874 kg	5.125.128 kg
AT	5,01%	1,22 %
etanolo	0,033 g _{EtOH} /g _{Feccia}	7,88 ml _{EtOH} /100ml _{Feccia}

Tabella 4.7: Portate ponderali, volumetriche e concentrazione di acido tartarico per ciascuna stream appartenente al processo.

	Nome	Portata volumetrica [m ³ /d]	Portata ponderale [kg/d]	Concentrazione AT [kg/m ³]
2	Alimentazione	222	237.000	20,5
3	Distillato	9,42	7.660	-
4	Vapore	57,700	57.700	-
5	Borlanda	270	287.000	16,8
6	Sali di Calcio	11,400	-	-
7	Acqua	96,1	96.100	-
8	Tartrato di Calcio	18,6	-	214
9	Borlanda Esaurita	359	359.000	1,63

4.2 Analisi seconda sezione: Grezzo

Il tartrato di calcio separato alla batteria, unito al tartrato acquistato da altre distillerie viene alimentato al reparto della scomposizione, dove è riconvertito in acido tartarico, come componente di una soluzione acquosa, via via sempre più concentrata. Questa seconda sezione interessa la conversione del tartrato di calcio nel cristallo grezzo di acido tartarico è la parte più complessa e articolata dell'intero processo poiché vede numerosi ricircoli di fluidi di processo, reazioni chimiche, scambiatori di calore e lavorazioni batch, che possono differire notevolmente l'una dall'altra e quindi rendono difficoltosa la stima delle lavorazioni giornaliere. Per questo motivo l'analisi di questa sezione di processo è stata fatta sulla base di una media giornaliera calcolata come media di 10 giorni di lavorazioni, considerati dal 1/03/21 al 10/03/21, secondo ai dati riportati nelle tabelle 3.4, 3.5, 3.6.

4.2.1 Lavaggio tartrato

La prima fase di questa sezione prevede il lavaggio del tartrato, esso viene alimentato in un tino in cui è stata precedentemente caricata acqua necessaria per il lavaggio. Il rapporto tra le quantità di acqua e di tartrato di calcio sono regolate in base alla ricetta di lavorazione, secondo cui la frazione ponderale percentuale di tartrato di calcio sia $w_{Tca} = 32\%$. In questo modo viene garantita una quantità fissa di acido tartarico in alimento. La quantità giornaliera media di tartrato di calcio è calcolata quindi come media dei 10 giorni considerati, mentre la quantità d'acqua giornalmente richiesta in questa fase per il lavaggio del tartrato si può ricavare facilmente tramite l'equazione.

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{(1 - w_{Tca}) \cdot \dot{m}_{Tca}}{w_{Tca}} \quad (4.19)$$

Per poter conoscere la quantità di acido tartarico effettivamente quotidianamente alimentata è necessario convertire la quantità di tartrato di calcio. Considerando la purezza del tartrato di calcio, che da analisi fornite dal laboratorio, è stimata attorno al 94%. Si deve quindi moltiplicare la quantità di tartrato per il rapporto dei pesi molecolari delle due molecole e per la purezza, come espresso dall'equazione.

$$\dot{m}_{AT} = \dot{m}_{Tca} \cdot \frac{PM_{AT}}{PM_{Tca}} \cdot 0.94 \quad (4.20)$$

In questa fase oltre al tartrato secco viene alimentato anche il tartrato rigenerato, ottenuto mediante un processo di rigenerazione del decantato con latte di calce (questa fase verrà vista in seguito). Lo stream del tartrato rigenerato, oltre al tartrato contiene anche solfato di calcio e acqua.

Le quantità in ingresso alla seconda sezione di processo, calcolate mediante le equazioni di cui sopra sono riportate in Tabella 4.8.

Tabella 4.8: portate ponderali giornaliere in ingresso nella fase di lavaggio tartrato, divisa per stream e composto chimico. La quantità di acido tartarico corrisponde all'acido tartarico contenuto nel tartrato di calcio

		Acqua	Tartrato secco	Tartrato rigenerato
AT	[kg/d]	-	12.650	1.297
Tartrato di Calcio	[kg/d]	-	23.330	2.391
CaSO ₄	[kg/d]	-	-	484,1
H ₂ O	[kg/d]	49.580	-	16.210

4.2.2 Filtro A

La soluzione di tartrato, acqua e in parte solfato di calcio viene inviata ad un filtro a piastre dove avviene la separazione della parte liquida da quella solida. La parte liquida è una miscela acquosa che contiene le impurità presenti nel tartrato di calcio secco e rigenerato e tracce di acido tartarico. Viene poi raccolta in un tino e in un secondo momento spurgata. Questo spurgo rappresenta un'uscita dell'acido tartarico rispetto al processo, motivo per cui la concentrazione dello spurgo viene monitorata quotidianamente. La parte solida invece è costituita da tartrato di calcio umido e gesso in tracce.

Il processo di separazione mediante filtrazione è raffigurato in Figura 4.4:

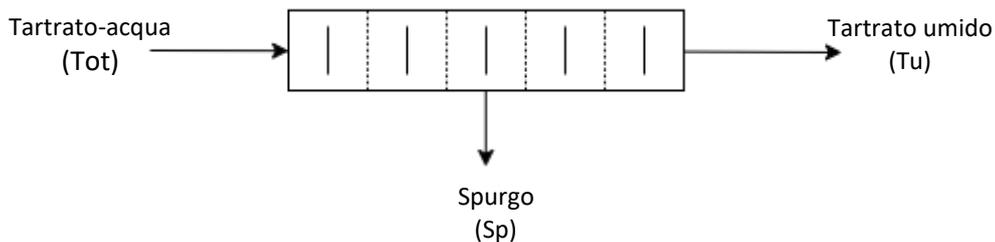


Figura 4.4: Schema della separazione di acqua e tartrato al filtro a piastre.

Rispetto allo schema riportato, la portata in entrata al filtro è nota, in quanto corrisponde alla somma delle quantità giornaliera calcolate per l'acqua il tartrato secco e quello generato alimentato nella fase di lavaggio. Nel sistema considerato ci sono cinque incognite:

- $\dot{m}_{H_2O}^{Tu}$;
- $\dot{m}_{H_2O}^{Sp}$;
- \dot{m}_{Tca}^{Tu} ;
- \dot{m}_{Tca}^{Sp} ;
- $\dot{m}_{CaSO_4}^{Tu}$;

Per poter risolvere quindi il sistema e trovare il valore di tutte incognite si deve quindi considerare 5 equazioni, le prime tre vengono ricavate dai bilanci di materia di specie.

$$\dot{m}_{H_2O}^{Tu} + \dot{m}_{H_2O}^{Sp} = \dot{m}_{H_2O}^{Tot} \quad (4.21)$$

$$\dot{m}_{Tca}^{Tu} + \dot{m}_{Tca}^{Sp} = \dot{m}_{Tca}^{Tot} \quad (4.22)$$

$$\dot{m}_{CaSO_4}^{Tu} = \dot{m}_{CaSO_4}^{Tot} \quad (4.23)$$

Le rimanenti due equazioni sono fornite dalla concentrazione di acido tartarico nello spurgo (4.24), la quale viene calcolata come media dei dieci giorni come fatto nei casi precedenti e dalla frazione ponderale di acqua presente nel tartrato umido (4.25), che su indicazioni fornite dal laboratorio viene assunto pari al 15%. La portata ponderale di acido tartarico è ottenuta convertendo la quantità di tartrato con l'equazione (4.20).

$$C_{AT}^{Sp} = \frac{\dot{m}_{AT}^{Sp}}{\dot{V}^{Sp}} \quad (4.24)$$

$$w_{H_2O}^{Tu} = \frac{\dot{m}_{H_2O}^{Tu}}{\dot{m}_{H_2O}^{Tu} + \dot{m}_{AT}^{Tu}} \quad (4.25)$$

Con l'equazione (4.24) viene però introdotta una nuova incognita, cioè la portata volumetrica dello spurgo, che può essere calcolata come:

$$\dot{V}^{Sp} = \frac{\dot{m}_{AT}^{Sp}}{\rho_{AT}} + \frac{\dot{m}_{H_2O}^{Sp}}{\rho_{H_2O}} \quad (4.26)$$

Mediante delle semplici sostituzioni dalle equazioni (4.21), (4.22), (4.24), (4.25) e (4.26) si ricava l'equazione (4.27) che esplicita la portata volumetrica dello spurgo da cui poi si possono successivamente ricavare gli altri termini incogniti del sistema.

$$\dot{V}^{Sp} = \frac{\dot{m}_{H_2O}^{Tot} - \frac{w_{H_2O}^{Tu} \cdot PM_{Tca}}{(1 - w_{H_2O}^{Tu}) \cdot PM_{AT} \cdot 0.94} \cdot \dot{m}_{AT}^{Tot}}{\left(1 - \frac{C_{AT}^{Sp}}{\rho_{AT}} + \frac{C_{AT}^{Sp} \cdot w_{H_2O}^{Tu} \cdot PM_{Tca}}{(1 - w_{H_2O}^{Tu}) \cdot PM_{AT} \cdot 0.94 \cdot \rho_{H_2O}}\right)} \cdot \rho_{H_2O} \quad (4.27)$$

Le portate di acqua, tartrato di calcio (o acido tartarico) e gesso così calcolate sono riportate in Tabella 4.9.

Tabella 4.9: portate ponderali e volumetriche delle stream in ingresso e uscita al Filtro A e relativa suddivisione per composto chimico.

		Tartrato-Acqua	Tartrato Umido	Spurgo
Portata	[kg/d]	91.990	30.550	61.370
	[m ³ /d]	79,75	18,42	61,33
H ₂ O	[kg/d]	65.790	4.509	61.280
CaSO ₄	[kg/d]	484,1	484,1	-
AT	[kg/d]	13.950	13.860	91,99
Tartrato di Calcio	[kg/d]	25.720	25.550	-

4.2.3 Scomposizione

Il tartrato umido viene raccolto da una coclea e trasportato in un tino in cui viene la scomposizione del tartrato in acido tartarico. Come visto nel Capitolo 2, affinché ciò possa avvenire al tino vengono aggiunti acqua, acido solforico e due fluidi di processo, il “Debole” e l’”Acqua madre rossa”.

Oltre al tartrato umido proveniente dalle fasi precedentemente analizzate, al reparto scomposizione viene alimentato anche del tartrato precedentemente pre-scomposto parzialmente.

4.2.3.1 Scomposizione manuale

Nella scomposizione manuale, in un tino vengono aggiunti acqua acido solforico in largo difetto rispetto allo stechiometrico e tartrato umido e in parte secco. Questa tecnica viene utilizzata per avere una prima parziale scomposizione del tartrato e quindi velocizzare la scomposizione vera e propria che avviene in seguito.

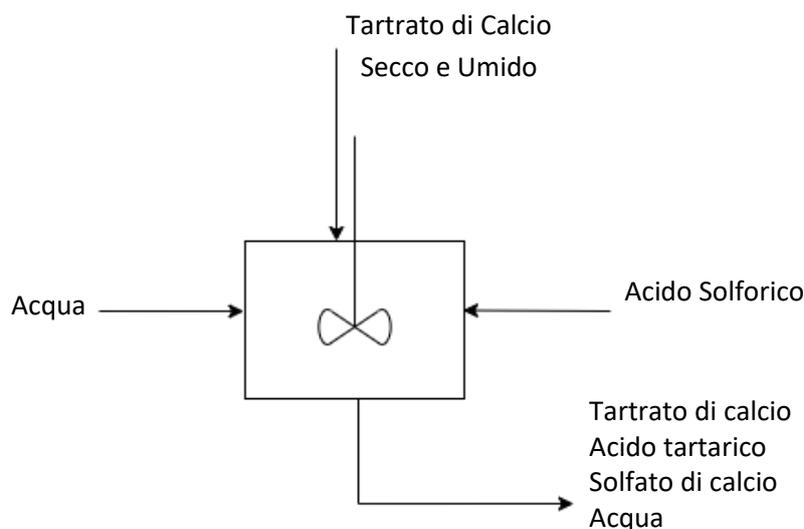


Figura 4.5: Schema Scomposizione Manuale

A differenza del tartrato secco che può essere alimentato in entrambe le modalità, il tartrato umido può essere introdotto nel ciclo solamente attraverso questo ingresso alternativo, poiché diversamente dal tartrato secco presenta una purezza inferiore, circa del 78%, per cui introduce nel ciclo una maggiore quantità di inquinanti a parità di acido tartarico prodotto.

Per poter procedere con l'analisi della fase di scomposizione manuale è necessario richiamare l'equazione (2.5) che avviene nel tino:



In questa fase si conoscono:

- le quantità di tartrato di calcio, secco e umido alimentate nel tino, calcolate come media dei dieci giorni considerati e riportati in Tabella 3.4;
- la quantità totale di miscela ottenuta dopo la scomposizione manuale, e quindi inviata poi alla scomposizione vera e propria;
- la percentuale di difetto rispetto allo stechiometrico con cui viene caricato l'acido solforico;

A partire dalle quantità dei reagenti, si può simulare il decorso della reazione. Ovviamente è necessario dividere le quantità considerate, espresse in kilogrammi, per il rispettivo peso molecolare, ottenendo le moli disponibili per la reazione. Il reagente limitante è l'acido solforico, per cui si calcolano le quantità reagite e prodotte dalla reazione rispetto alle moli di acido disponibili.

I risultati del calcolo sono riportati in Tabella 4.10:

Tabella 4.10: quantità giornaliera coinvolte nella reazione che avviene nella scomposizione manuale

		Reagenti		Prodotti	
		Tartrato di calcio	H ₂ SO ₄	Acido tartarico	CaSO ₄
Reagenti alimentati	kg/d	3.790	857,2		
	Kmol/d	14,58	8,749		
Quantità reagite/prodotte	kmol/d	8,749	8,749	8,749	8,749
Quantità ottenute dopo la reazione	kg/d	1.516	-	1.091	1.189

La quantità di tartrato di calcio è ottenuta sommando il tartrato secco e il tartrato umido. Per calcolarne poi la conversione in acido tartarico, è stata calcolata la purezza media del tartrato alimentato, come media pesata delle due misure e le relative purezze, che risulta essere 86.7%. Conoscendo quindi le quantità giornaliere ottenute dalla reazione, si può ricavare la portata d'acqua alimentata al tino di reazione, come differenza della quantità totale di miscela che viene poi inviata al reparto "cotte" per la scomposizione e le quantità di acido tartarico, gesso e tartrato di calcio non reagito.

$$\dot{m}_{H_2O}^{SM} = \dot{m}_{TOT}^{SM} - \dot{m}_{Tca}^{SM} - \dot{m}_{AT}^{SM} - \dot{m}_{CaSO_4}^{SM} \quad (4.28)$$

In questo modo è completamente definita la composizione dello stream che dal tino della scomposizione manuale è inviata alla scomposizione, si veda la Tabella 4.11 per i dettagli.

Tabella 4.11: quantità per singola specie chimica della corrente inviata dalla scomposizione manuale

Scomposizione Manuale		
Acido tartarico	1.091	kg/d
Tartrato di calcio	1.516	kg/d
CaSO ₄	1.189	kg/d
Acido solforico	-	kg/d
Acqua	11.002	kg/d
Totale	14.800	kg/d

4.2.3.2 Cotte

A questo punto si può procedere all'analisi del reparto cotte (Figura 4.6) in cui avviene la scomposizione totale del tartrato in acido tartarico. Analogamente al paragrafo precedente si considerano le quantità totale alimentate nel tino di reazione, e viene quindi successivamente simulata la reazione di scomposizione.

Prima di procedere è però necessario considerare le varie stream entranti nelle cotte e le loro caratteristiche di portate e composizione, esse sono:

- Tartrato di calcio: proveniente dal filtro A ed analizzato nel paragrafo 4.2.2. Le quantità sono riportate nella Tabella 4.9;
- Scomposizione Manuale: analizzato nel sottoparagrafo 4.2.3.1, le cui quantità sono riportate nella Tabella 4.11, contiene tartrato di calcio, con purezza 86.7%, acqua, acido solforico e solfato di calcio;
- Acido solforico: alimentato in rapporto stechiometrico rispetto al tartrato totale alimentato, con un eccesso del 5% per assicurarsi una conversione completa del tartrato stesso;
- “Debole”: acqua di lavaggio del Filtro B, alimentata con la miscela ottenuta a scomposizione terminata, caratterizzata da una bassa concentrazione, assunta pari a 10 g/L su indicazioni storiche del laboratorio chimico di analisi. Contiene acqua e acido tartarico;
- “Acqua madre rossa”: costituisce la fase liquida nello slurry ottenuto dalle varie concentrazioni della soluzione acquosa di acido tartarico (contiene acqua, acido tartarico e acido solforico) L'analisi e il calcolo della concentrazione verranno eseguiti in seguito.

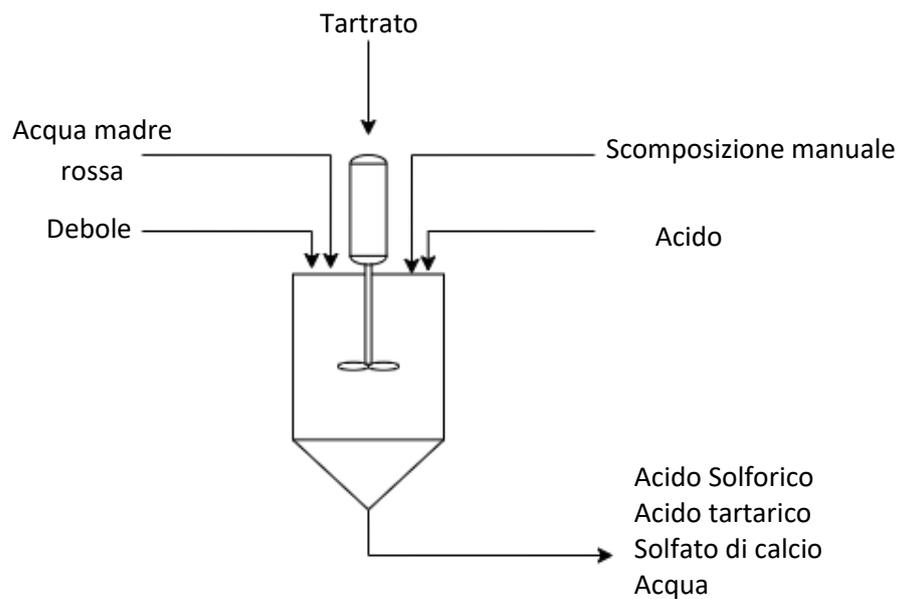


Figura 4.6: Schema della scomposizione del tartrato nel reparto cotte

Le portate ponderali del tartrato di calcio e della scomposizione manuale sono note da calcoli eseguiti nelle fasi precedenti del processo, mentre per le rimanenti stream si procede come segue.

L'acido solforico è facilmente calcolabile, essendo presente in rapporto stechiometrico rispetto al tartrato: si devono quindi sommare le quantità alimentate di tartrato provenienti dal filtro A e dalla scomposizione manuale, e moltiplicare il dato ottenuto per il rapporto dei pesi molecolari dei due composti.

L'“Acqua madre rossa” è calcolata come media aritmetica delle quantità alimentate nei dieci giorni considerati.

Per il “Debole”, è noto dalla ricetta di preparazione che ne vengono alimentati 4.800 kg per ciascuna cotta. Poiché mediamente la massa complessiva dei reagenti alimentati per una singola cotta è di circa 20.000 kg, si ricava che

$$\dot{m}_{tot}^{Debole} = \frac{4.800}{20.000} \cdot \dot{m}_{tot}^{TOT} \quad (4.29)$$

Le quantità calcolate in ingresso al reparto cotte sono riportate in Tabella 4.12.

Tabella 4.12: *Quantità di ciascuna stream in ingresso al reparto cotte*

		Tartrato di Calcio umido	Acqua Madre Rossa	Acido Solforico	Scomposizione Manuale	Debole	Totale stream ingresso
Acido Tartarico	[kg/d]	-	579,2	-	1.091	89,99	1.761
Tartrato di Calcio	[kg/d]	25.550	-	-	1.516	-	27.069
CaSO ₄	[kg/d]	484,1	-	-	1.189	-	1.673
Acido solforico	[kg/d]	-	183,2	10.720	-	-	10.900
Acqua	[kg/d]	4.509	1.118	-	11.019	18.110	34.740
Totale	[kg/d]	30.550	1.880	10.720	14.800	18.110	57.950

Una volta che tutti i reagenti sono stati caricati nel di tino di reazione, ha inizio la reazione di scomposizione, il cui decorso viene controllato attraverso un misuratore di conducibilità, posto in un tubo di ricircolo del tino di reazione, in modo tale da avere una misura indiretta della quantità reagita di acido solforico. Questa fase di monitoraggio termina nel momento in cui la conducibilità della soluzione raggiunge un valore stabilito a circa 12 μ S. In questa condizione una piccola quantità di acido solforico non ha reagito, e considerando l'acido solforico contenuto nell'acqua madre rossa, che costituisce un eccesso rispetto al solforico alimentato in rapporto stechiometrico al tartrato di calcio. Va sottolineato che la quantità di acido tartarico ottenuta è stata calcolata tenendo conto della purezza dell'acido tartarico proveniente dal filtro A con una purezza del 94% e di quello proveniente dalla scomposizione manuale, con una purezza media del 86.7%.

Le quantità giornaliere dei reagenti e dei prodotti coinvolti nel reparto cotte sono riassunte nella Tabella 4.13.

Tabella 4.13: *Quantità di reagenti e prodotti coinvolte nella reazione di scomposizione*

		Reagenti		Prodotti	
		Tartrato di calcio	H₂SO₄	Acido tartarico	CaSO₄
Reagenti alimentati	kg/d	27.070	10.890	-	-
	Kmol/d	104,1	111,2	-	-
Quantità reagite/prodotte	kmol/d	104,1	104,1	104,1	104,1
Quantità ottenute dopo la reazione	kg/d	-	695,5	14.590	14.160

Dopo aver calcolato quindi le quantità di tartrato di calcio e acido solforico che quotidianamente vengono consumate, e le quantità di acido tartarico e solfato di calcio prodotte, si sommano queste quantità a quelle già presenti prima della reazione, oltre all'acqua, ottenendo dunque la portata ponderale in uscita dal reparto cotte.

4.2.4 Filtro B

Lo stream in uscita viene inviata successivamente al secondo filtro a piastre, detto Filtro B, dove avviene la separazione della fase solida quella liquida. La parte solida è costituita dal gesso, quella liquida è composta da acido tartarico, acido solforico e acqua.

Analogamente a quanto fatto nel filtro A, l'analisi di questa fase del processo è stata eseguita attraverso dei bilanci di materia, uno per ogni specie chimica presente.

Oltre alla soluzione proveniente dalle cotte, c'è un'altra corrente in ingresso da considerare, rappresentata dall'acqua utilizzata per lavare le piastre che contengono il gesso, il quale è ancora ricco di acido tartarico. L'acqua dei primi lavaggi va a costituire assieme alla fase liquida della cotta va a costituire il "Forte", mentre l'acqua usata per gli ultimi lavaggi costituisce il "Debole" che viene riciclato nelle cotte, come visto in precedenza.

Rispetto alle correnti in ingresso e uscita presenti nello schema riportato in Figura 4.7, i dati noti sono costituiti da:

- Portate ponderali giornaliere per ogni specie chimica coinvolta nella corrente di cotta, proveniente dal tino di reazione a scomposizione avvenuta;
- Portata ponderale giornaliera del "Debole" riciclato nella fase precedente dell'impianto. La concentrazione di acido tartarico in questa stream è assunta pari a 10g/L;
- Portate giornaliere complessive di gesso, calcolata come media dei dieci giorni considerati, e relativa frazione ponderale di acido tartarico. L'umidità del gesso, espressa in termini di frazione ponderale dell'acqua, è un'incognita;
- Portata giornaliera di "Forte". Sono disponibili dei dati di concentrazione di acido tartarico e acido solforico, ma data la grande variabilità, non vengono utilizzati come dati d'ingresso per il bilancio, ma in un secondo momento per validare il modello, confrontando i dati calcolati con quelli disponibili.

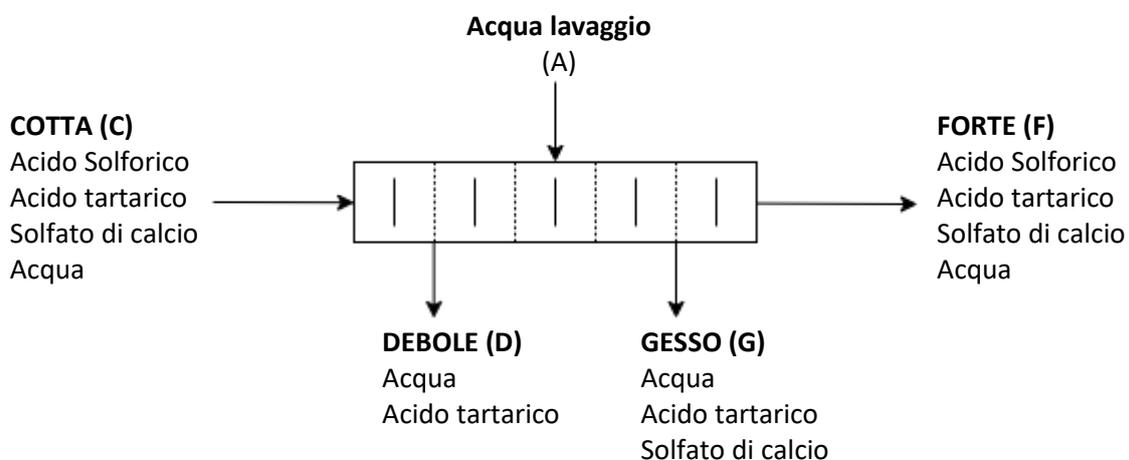


Figura 4.7: Schema del processo della separazione e lavaggio del Filtro B

Prima di procedere alla scrittura dei vari bilanci di materia, sia riassumono le assunzioni fatte in questa fase del processo. La concentrazione di solfato di calcio nel “Forte” sia nulla, quindi tutto il solfato di calcio presente nella cotta si ritrovi nel gesso, l’acido solforico sia nullo nel gesso.

I bilanci di materia per le tre quattro specie chimiche considerate sono:

$$\dot{m}_{H_2O}^A + \dot{m}_{H_2O}^C = \dot{m}_{H_2O}^F + \dot{m}_{H_2O}^D + \dot{m}_{H_2O}^G \quad (4.30)$$

$$\dot{m}_{AT}^C = \dot{m}_{AT}^F + \dot{m}_{AT}^G \quad (4.31)$$

$$\dot{m}_{CaSO_4}^C = \dot{m}_{CaSO_4}^G \quad (4.32)$$

$$\dot{m}_{H_2SO_4}^C = \dot{m}_{H_2SO_4}^F \quad (4.33)$$

Un’ulteriore equazione è fornita dalla frazione ponderale di acido tartarico nel gesso, pari a 1.95%

$$w_{AT}^G = \frac{\dot{m}_{AT}^G}{\dot{m}_{AT}^G + \dot{m}_{CaSO_4}^G + \dot{m}_{H_2O}^G} = 0.0195 \quad (4.34)$$

$$\dot{m}_{AT}^G + \dot{m}_{CaSO_4}^G + \dot{m}_{H_2O}^G = \dot{m}_{Tot}^G \quad (4.35)$$

Dalle equazioni 4.34 e 4.35 si ricava l’equazione 4.36, che fornisce la quantità giornaliera di acido tartarico in uscita dal filtro B contenuto nel gesso.

$$\dot{m}_{AT}^G = w_{AT}^G \cdot \dot{m}_{Tot}^G \quad (4.36)$$

Note ora le portate di acido tartarico, dall’equazione 4.35 si ricava facilmente la portate di acqua contenuta nel gesso, mentre dall’equazione 4.31 si ottiene l’acido tartarico contenuto nel “Forte”.

A questo punto le incognite rimaste sono la portata d’acqua contenuta nel “Forte” e quella usata per il lavaggio. Per risolvere il sistema è necessario sfruttare il dato fornito dalla portata volumetrica di “Forte” prodotta quotidianamente.

Il volume di “Forte” ottenuto può essere considerato come somma dei volumi parziali delle tre specie chimiche che lo compongono:

$$\dot{V}_{Tot}^F = \dot{V}_{AT}^F + \dot{V}_{H_2O}^F + \dot{V}_{H_2SO_4}^F \quad (4.37)$$

Dove a loro volta i volumi sono ottenuti dividendo ogni portata ponderale per la relativa densità.

$$\dot{V}_{Tot}^F = \frac{\dot{m}_{AT}^F}{\rho_{AT}} + \frac{\dot{m}_{H_2O}^F}{\rho_{H_2O}} + \frac{\dot{m}_{H_2SO_4}^F}{\rho_{H_2SO_4}} \quad (4.38)$$

Nell'equazione 4.34 l'unica incognita è rappresentata dalla portata ponderale dell'acqua, che può essere facilmente esplicitata:

$$\dot{m}_{H_2O}^F = \left(\dot{V}_{Tot}^F - \frac{\dot{m}_{AT}^F}{\rho_{AT}} - \frac{\dot{m}_{H_2SO_4}^F}{\rho_{H_2SO_4}} \right) \cdot \rho_{H_2O} \quad (4.39)$$

A questo punto dall'equazione 4.30 si ricava la portata d'acqua che giornalmente viene consumata per il lavaggio del filtro B.

I risultati ottenuti per questa fase di processo sono riportati in Tabella 4.14

Tabella 4.14: portate ponderali per ciascuna stream in ingresso o uscita dal Filtro B

		Debole	Cotta	Acqua lavaggio	Gesso	Forte
Acido Tartarico	[kg/d]	91,00	16.350	-	357,4	15.990
CaSO ₄	[kg/d]	-	15.830	-	15.830	-
Acido solforico	[kg/d]	-	696,5	-	-	696,5
Acqua	[kg/d]	18.110	34.740	58.690	12.680	62.630
Totale	[kg/d]	18.210	67.310	58.690	28.880	78.920

4.2.5 Decantazione e Rigenerazione

Dopo aver riconvertito il tartrato di calcio in acido tartarico si concentra la soluzione tramite evaporazione dell'acqua. Prima di essere inviato nel Frilli, l'evaporatore a doppio effetto in cui si ha una prima concentrazione dell'acqua, il "Forte" deve decantare per un periodo di circa 5 giorni, in modo tale che eventuali residui di gesso e composti di matrice organica possano precipitare sul fondo dei tini di decantazione. In questi tini il "Forte" viene mescolato con l'"Acqua madre rossa" riciclata dalla separazione del cristallo grezzo: poiché come descritto nel capitolo 2, l'acqua madre rossa permette di alzare la concentrazione di acido tartarico in alimentazione al Frilli e al contempo la minor viscosità del "Forte" favorisce la decantazione anche di eventuali impurità dell'acqua madre rossa. Il rapporto tra "Forte" e acqua madre rossa è 5:4, ed i valori ottenuti dal mescolamento di densità e concentrazione sono riportati in Tabella 4.15.

Tabella 4.15: Valori di densità e concentrazione del "Forte", Acqua Madre Rossa e della miscela ottenuta dal mescolamento

		Forte	Acqua Madre Rossa	Alimentazione Frilli
Densità	[kg/m ³]	1.095	1298	1.185
C _{AT}	[kg/m ³]	221,2	426,2	306,3
C _{H2SO4}	[kg/m ³]	9,651	128,7	62,61

Le informazioni riguardanti la rigenerazione sono limitate poiché questa fase di processo non è standardizzata, a causa dell'elevata variazione dei reagenti che provengono dalla decantazione. La reazione avviene aggiungendo latte di calce in un tino al fluido decantato, e si controlla il decorso della reazione monitorando il pH. Si assume che la reazione sia avvenuta quando il pH raggiunge un valore neutro, vicino a 7.

Di questo processo si conosce la quantità totale giornaliera di rigenerato, ottenuta dalla media dei dieci giorni considerati in Tabella 3.4, che viene inviata alla prima fase di lavaggio del tartrato, in modo tale che il tartrato rigenerato e il gesso vengano poi separati al Filtro A, dalla fase liquida ricca di inquinanti organici. Inoltre, da informazioni raccolte da laboratorio di analisi, riportate in Tabella 4.16, si conoscono la concentrazione di acido tartarico, presente come tartrato di calcio.

Tabella 4.16: Informazioni note della fase di rigenerazione

Concentrazione Finale Acido Tartarico kg/m ³	Kg Totali di miscela ottenuta dalla rigenerazione Kg/d
100	19.080

Per l'analisi di questa fase del processo si considera come base di calcolo un metro cubo dello slurry ottenuto dalla rigenerazione, di cui si può ricavare la quantità di tartrato di calcio contenuto nella corrente di rigenerato, e si calcolano quindi le altre quantità coinvolte, considerando le due reazioni 2.6 e 2.7 che avvengono nel tino di rigenerazione. Come primo passo si calcola il volume di decantato necessario per avere a disposizione la quantità di acido tartarico sufficiente a dare il tartrato di calcio noto contenuto in un metro cubo. Siccome non sono disponibili informazioni riguardanti la densità e la composizione del fluido decantato raccolto dal fondo dell'apposito tino, si assumono i valori relativi alla miscela di "Forte" e acqua madre rossa.

Il volume di decantato necessario a garantire 100 kg di acido tartarico in un metro cubo, calcolato tramite l'equazione 4.40, risulta 0,3301 m³.

$$\dot{V}_{Tot}^{Decantato} = \frac{\dot{m}_{AT}^{Decantato}}{C_{AT}^{Decantato}} \quad (4.40)$$

Si possono quindi calcolare le quantità ponderali di acido solforico, che reagisce con l'idrossido di calcio per dare il solfato di calce, e acqua, che funge come da solvente per facilitare il decorso della reazione, riportate in Tabella 4.17.

Tabella 4.17: Quantità di ciascuna specie chimica ottenute da 0.33 m³ di decantato, necessarie per 1 m³ di rigenerato.

Acido Tartarico kg	Acido Solforico kg	Acqua kg
100	19,65	267,03

A questo punto, note le quantità di acido tartarico e acido solforico, si ricava la quantità di latte di calce utilizzata per ottenere un metro cubo di rigenerato, alimentata in rapporto stechiometrico, relativamente all'acido tartarico per la reazione 2.6 e all'acido solforico per la reazione 2.7. Nella Tabella 4.18 sono riportate le quantità reagite e prodotte per ciascuna specie chimica coinvolta nel processo di rigenerazione del tartrato di calcio.

Tabella 4.18: Dati relativi alle reazioni di rigenerazione

RIGENERAZIONE		Reagenti			Prodotti		
		Acido Tartarico	H ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂	Tartrato di Calcio	CaSO ₄	H ₂ O
Peso Molecolare	kg/kmol	150	98	74	260	136	18
Reazione 2.6	kg	100,00	-	49,33	135,20	-	24,00
	kmol	0,67	-	0,67	0,67	-	0,67
Reazione 2.7	kg	-	19,65	14,84	-	27,66	7,32
	kmol	-	0,20	0,20	-	0,20	0,20
Totale	kg	100,00	19,65	64,17	135,20	27,17	31,22

Per completare l'analisi di questa fase rimane solo da calcolare la quantità d'acqua aggiunta al tino di reazione al fine di sciogliere eventuali agglomerati formati durante la decantazione. A tale scopo si calcolano i volumi parziali ottenuti alla fine della rigenerazione, e si ricavano il volume di acqua mancante, oltre a quella già proveniente dal decantato o formata dalla reazione, per raggiungere il metro cubo di rigenerato considerato come base dell'analisi. Le quantità calcolate sono riportate in Tabella 4.19.

Tabella 4.19: Quantità ponderali e volumetriche finali per un metro cubo di rigenerato

	Massa [kg]	Volume [m3]
Tartrato di Calcio	135,2	0,072
CaSO ₄	27,3	0,012
Acqua	915,9	0,916
Rigenerato	1.078	1

Infine, si possono ricavare le quantità in termini di portate giornaliere, rapportando la quantità totale di rigenerato riportata in Tabella 4.15 alla massa di un metro cubo (vedi Tabella 4.20).

Tabella 4.20: Quantità ponderali e volumetriche giornaliere di rigenerato

		Decantato	Acqua	Latte di Calce
Portata	[kg/d]	6.841	10.930	1.136
	[m ³ /d]	5,781	10,93	0,509
Acido Tartarico	[kg/d]	1.769	-	-
Tartrato di Calcio	[kg/d]	-	-	-
H ₂ SO ₄	[kg/d]	347,7	-	-
CaSO ₄	[kg/d]	-	-	-
H ₂ O	[kg/d]	4.724	10.930	-

4.2.6 Frilli

Dopo la decantazione la miscela di “Forte” e acqua madre rossa è inviata ad un evaporatore a doppio effetto, raffigurato in Figura 4.8, dove al primo scambiatore il calore viene fornito dal vapore di rete, mentre nel secondo effetto il riscaldamento avviene grazie ai vapori creati nel primo effetto.

Le condense del primo effetto vengono riciclate nella caldaia, mentre le condense del secondo effetto vengono separate. Il vapore generato al secondo effetto viene inviato alla colonna barometrica, che permette di mantenere la depressione all’interno degli scambiatori di calore.

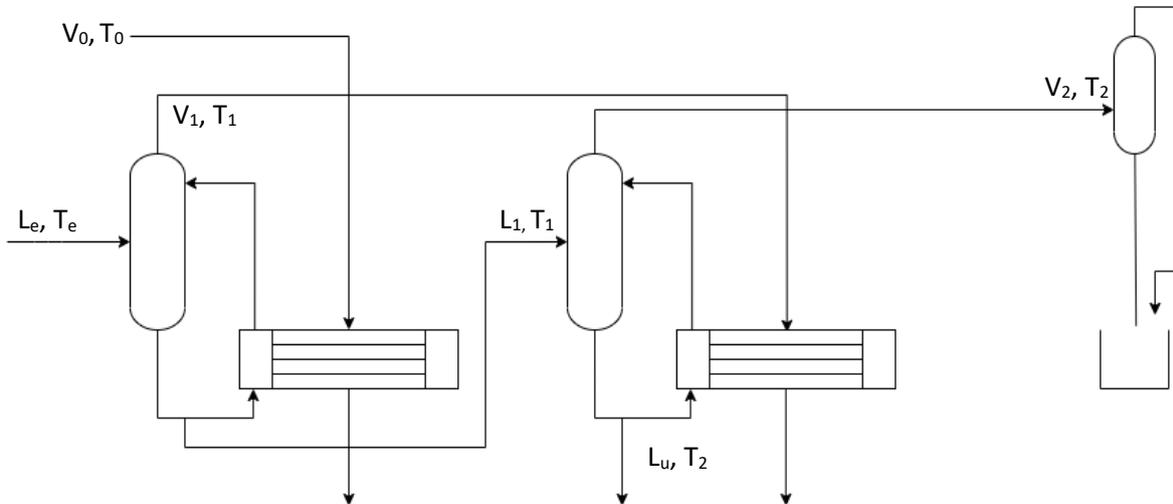


Figura 4.8: Schema di processo del Frilli

È stata eseguita una verifica del funzionamento reale dello scambiatore di calore. Note, infatti, le caratteristiche costruttive degli scambiatori di calore a fascio tubiero e le informazioni di processo (come le portate e le concentrazioni dell’alimentazione e del “Preconcentrato” in uscita dal Frilli), si dispone di tutte le informazioni necessarie per eseguire la verifica dell’evaporatore a doppio effetto.

Si considerano i bilanci di materia per ciascun effetto separatamente e il bilancio totale del processo sono:

$$\dot{L}_e = \dot{L}_1 + \dot{V}_1 \quad (4.41)$$

$$\dot{L}_1 = \dot{L}_u + \dot{V}_2 \quad (4.42)$$

$$\dot{L}_e = \dot{L}_u + \dot{V}_2 + \dot{V}_1 \quad (4.43)$$

Si considerano anche i bilanci di energia per i due effetti.

$$\dot{V}_0 \cdot \lambda_0 = \dot{V}_1 \cdot \lambda_1 + \dot{L}_e \cdot C_p \cdot (T_1 - T_e) \quad (4.44)$$

$$\dot{V}_1 \cdot \lambda_1 = \dot{V}_2 \cdot \lambda_2 + \dot{L}_1 \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1) \quad (4.45)$$

Infine, si scrivono le due equazioni di scambio termico nei due scambiatori di calore.

$$\dot{Q}_1 = A \Delta T_1 U_1 \quad (4.46)$$

$$\dot{Q}_2 = A \Delta T_2 U_2 \quad (4.47)$$

Cui $\Delta T_1 = T_1 - T_0$ e $\Delta T_2 = (T_2 - T_1)$.

Il sistema di equazioni scritto sopra, è costituito da solamente 7 equazioni linearmente indipendenti e presenta 8 incognite: $\dot{Q}_1, \dot{Q}_2, \dot{V}_1, \dot{V}_2, T_2, T_1, \dot{L}_1$ e T_0 . Si può risolvere il sistema a mano, ma si è preferito andare a risolvere la verifica del funzionamento dell'evaporatore a doppio effetto per via iterativa, poiché le due temperature incognite vanno ad influenzare il valore dei calori latenti. A loro volta anche le portate di calore \dot{Q}_1 e \dot{Q}_2 dipendono dalla temperatura del vapore, che arriva a 4 bar dalla caldaia, a viene laminato ad una pressione inferiore a quella atmosferica, la quale non è nota a priori.

I dati noti sono:

- \dot{L}_e : Portata volumetrica in ingresso dell'alimentazione al Frilli, pari a 4,45 m³/h;
- T_e : Temperatura dell'alimentazione, corrispondente alla temperatura ambiente in inverno, pari a 5°C;
- \dot{V}_0 : Portata ponderale oraria del vapore di rete alimentato al primo effetto, fissato a 1450 kg/h;
- \dot{L}_u : Portata volumetrica del "Preconcentrato" in uscita dal Frilli. Non è una misura diretta dall'impianto, ma può essere ricavato dai dati disponibili. La portata ponderale in uscita è calcolata conoscendo la densità dell'alimentazione composta dalla miscela di "Forte" e acqua madre rossa e le densità del "Preconcentrato", la quale è fissata dalla procedura di funzionamento dell'impianto ed è pari a 1322,5 kg/m³.

Si considerano quindi due bilanci di materia complessivi dei due effetti, uno su base ponderale e l'altro su base volumetrica. Il bilancio volumetrico corrisponde all'equazione 4.43 scritta sopra, dove $\dot{V}_2 + \dot{V}_1$ si può scrivere come \dot{V}_{tot} , ed il bilancio ponderale è ottenuto moltiplicando ciascuna portata volumetrica per la propria densità.

$$\dot{L}_e^V \rho_e = \dot{L}_u^V \rho_u + \dot{V}_{tot}^V \rho_{H_2O} \quad (4.49)$$

Si impone quindi che l'evaporato sia composto da vapore d'acqua e dalle equazioni 4.43 e 4.49 si ricava:

$$\dot{L}_u^V = \frac{\dot{L}_e^V (\rho_e - \rho_{H_2O})}{(\rho_u - \rho_{H_2O})} \quad (4.50)$$

La portata volumetrica in uscita risulta 2,55 m³/h, per cui conoscendo le due portate volumetriche di ingresso ed uscita si possono calcolare le concentrazioni di acido solforico e acqua nelle due correnti.

Tabella 4.21: Valori di densità e concentrazione dell'alimentazione al Frilli e del "Preconcentrato" in uscita.

	Alimentazione Frilli	Preconcentrato
Densità [kg/m ³]	1.184,5	1.322,5
C _{AT} [kg/m ³]	306,3	535,5
C _{H₂SO₄} [kg/m ³]	62,6	105,2

- T_2 : Temperatura della seconda vaporizzazione, nota poiché dal barometro montato lato tubo, in cui passa la soluzione, si misura una pressione di -900 mbar relativi, a cui corrisponde una temperatura di 45,16°C. È necessario però tenere in considerazione l'innalzamento ebullioscopico. Questo valore è calcolato mediante l'equazione:

$$\Delta T_{eb} = k \cdot m_{sol} \quad (4.51)$$

dove k è una costante che dipende dal solvente presente in soluzione, e che per l'acqua ha un valore di 0.512 °C kg/mol, mentre c_{sol} corrisponde alla molalità totale del soluto. Nel caso considerato è necessario considerare le moli di soluto che sono presenti in 1 kg di solvente. Si considera quindi un metro cubo di "Preconcentrato" con le relative quantità di acqua, acido tartarico e acido solforico, come soluti. Si ricavano i numeri di moli corrispondenti per i due soluti, e successivamente la somma del numero di moli viene diviso per la quantità in kg di solvente. Si ottiene un valore di molalità pari a 7,13 mol/kg, a cui corrisponde per l'acqua un innalzamento ebullioscopico di 3.65°C, il che fa sì che la temperatura di ebollizione al secondo effetto sia di 49,45°C.

Si passa quindi al calcolo di U_1, U_2 , i coefficienti globali di scambio termico, l'equazione:

$$U = \left(\frac{1}{h_e} + \frac{1}{h_{f,e}} + \frac{d_{int,e} \cdot \ln \frac{d_{int,e}}{d_{int,i}}}{2 k_m} + \frac{1}{h_{f,i}} \cdot \frac{d_{int,e}}{d_{int,i}} + \frac{1}{h_i} \cdot \frac{d_{int,e}}{d_{int,i}} \right)^{-1} \quad (4.52)$$

dove:

- h_e : coefficiente scambio termico lato mantello;
- $h_{f,e}$: coefficiente di sporramento lato mantello;
- $d_{int,e}$: diametro esterno del tubo;
- $d_{int,i}$: diametro interno del tubo;
- k_m : coefficiente di conducibilità termica del materiale del tubo;
- $h_{f,i}$: coefficiente di sporramento lato tubo;
- h_i : coefficiente scambio termico lato tubo.

Il calcolo dei coefficienti di scambio termico lato tubo e lato mantello è basato sul metodo di Kern, un procedimento che coinvolge i numeri adimensionali di Nusselt, Pradtl e Reynolds, per cui è necessario il calcolo di diverse proprietà chimico-fisiche del fluido e costruttive degli scambiatori di calore, riportati in Tabella 4.22.

Il coefficiente di scambio termico h_e è funzione del numero adimensionale di Nusselt, del diametro equivalente e del coefficiente di scambio termico del fluido lato mantello, ovvero il vapore.

$$h_e = \frac{Nu_s k_s}{d_{eq}} \quad (4.53)$$

Tabella 4.22: Dati costruttivi scambiatori

DATI SCAMBIATORI	
Portata ricircolo pompa [m ³ /h]	200
Numero tubi	242
Numero passaggi interni	4
Diametro interno[m]	0,03
Diametro esterno[m]	0,0336
Lunghezza tubi[m]	3,98
Diametro mantello [m]	0,72
Passo triangolare[m]	0,0421
Numero diaframmi	4
lb[m]	0,779

A sua volta il numero di Nusselt è funzione dei numeri di Prandtl e Reynold

$$Nu_s = j_h Re Pr^{0.33} \left(\frac{\mu_s}{\mu_{s,w}} \right)^{0.14} \quad (4.54)$$

I gruppi di Reynolds e Prandtl sono definiti come segue:

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu} \quad (4.54)$$

$$Pr = \frac{C_p \mu}{k} \quad (4.55)$$

I valori delle proprietà chimico-fisiche sono calcolati assumendo che l'alimentazione (L_c) e il liquido uscente dal primo effetto (L_1) siano assimilabili all'acqua. I parametri sono stati quindi calcolati dalle tabelle 2-153 per il calore specifico, 2-313 per la viscosità, 2-32 per la densità e 2-315 per la conducibilità termica del *Perry's Chemical Engineers' Handbook 8th Edition*.

I valori sono riportati nella Tabella 4.23.

Analogamente per il coefficiente di scambio termico lato tubo si procede alla valutazione dei parametri chimico fisico e dei numeri adimensionali per ricavare il valore di h_i .

All'interno dei tubi fluisce la soluzione acquosa e di acido tartarico, le cui proprietà sono assimilate a quelle dell'acqua.

Tabella 4.23: Valori necessari al calcolo del termine di scambio termico lato mantello

Parametri Lato Mantello: Soluzione		Primo effetto	Secondo effetto
Area mantello	[m ²]	0,099	0,109
Velocità lato mantello	[m/s]	3,89	3,92
d _{eq}	[m]	0,024	0,024
ρ	[kg/m ³]	0,307	0,113
M	[kg/s/m]	1,16·10 ⁻⁵	1,08·10 ⁻⁵
C _p	[J/°K/kg]	2016,7	1.960,4
k _s	[W/m/K]	0,023	0,021
Pr	[-]	1,01	1,02
Re	[-]	2,50·10 ³	9,93·10 ²
j _h	[-]	0,013	0,021
Nu _s	[-]	32,72	20,96
h _e	[W/m ² /K]	31,32	18,16

I valori ottenuti per il lato tubo sono riassunti in Tabella 4.24.

Tabella 4.24: Valori necessari al calcolo del termine di scambio termico lato tubo

Parametri Lato tubo: Vapore		Primo effetto	Secondo effetto
Area tubo	[m ²]	0,042	0,042
Velocità lato tubo	[m/s]	1,29	1,10
ρ	[m]	1155,3	1325
μ_w	[kg/m ³]	$3,68 \cdot 10^{-4}$	0,00053
μ	[kg/s/m]	$3,87 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$
Re	[J/°K/kg]	$1,16 \cdot 10^5$	77.620
Cp	[W/m/K]	4211	4197
ks	[-]	0,659	0,63
Pr	[-]	2,472	3,74
j_h	[-]	0,0023	0,0028
Nu	[-]	363,2	339,3
hi	[W/m ² /K]	7980	7192

I valori dei termini $h_{f,e}$ e $h_{f,i}$, che esprimono il grado di sporco degli scambiatori, rispettivamente lato mantello e lato tubo, sono stati attribuiti in base alla Tabella 12.2 del *Coulson & Richardson's Chemical Engineering Third edition*. Per il lato mantello in cui passa il vapore è stato scelto un coefficiente pari a $6000 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ }^\circ\text{C})$, mentre nel lato tubo in cui passa la soluzione da concentrare si è optato per un valore pari a $5000 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ }^\circ\text{C})$, che corrisponde alla voce “*organic liquids*” nella Tabella 12.2.

La conducibilità termica del materiale del tubo, k_m , ha un valore di $45 \text{ W}/(\text{m K})$, corrispondente all'acciaio inox 316.

Noti tutti i termini presenti nell'equazione 4.52 si può procedere calcolando i due coefficienti globali di scambio termico, che risultano $U_1 = 30,39 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ e $U_2 = 23,97 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$.

Si può quindi procedere con il metodo iterativo per la verifica del funzionamento dell'impianto. Dalle equazioni 4.46 e 4.47, poiché l'area di scambio dei due scambiatori è uguale:

$$\frac{\dot{Q}_1}{U_1 \Delta T_1} = \frac{\dot{Q}_2}{U_2 \Delta T_2} \quad (4.56)$$

In cui la portata termica fornita al primo effetto \dot{Q}_1 corrisponde al prodotto $\dot{V}_0 \cdot \lambda_0$ e quella fornita al secondo effetto è data da $\dot{V}_1 \cdot \lambda_1$.

Nella prima iterata si ipotizza che la temperatura di evaporazione del primo effetto T_1 sia 72°C , da cui attraverso il primo bilancio di energia, equazione 4.44, si ricava la portata ponderale di evaporato al primo effetto V_1 , che a sua volta permette di calcolare la portata ponderale di liquido L_1 che dal primo effetto viene inviata al secondo effetto (l'equazione 4.41). Si calcolano quindi la temperatura del vapore di rete V_0 (equazione 4.56) la portata del secondo evaporato V_2 grazie al bilancio d'energia sul secondo effetto, (equazione 4.45).

Dopo aver attribuito un primo valore a tutte le incognite del sistema, si verifica la correttezza del calcolo confrontando la quantità di evaporato totale V_{tot} reale ottenuto dall'equazione 4.43 con quello dato dalla somma di V_1 e V_2 . L'errore percentuale viene definito come:

$$\frac{V_{tot}^{reale} - V_{tot}^{calcolato}}{V_{tot}^{reale}} * 100 = \text{errore \%} \quad (4.57)$$

Si sceglie come soglia di errore percentuale tollerabile 0,0008% per cui si ricalcola un nuovo valore di T_1 che dia inizio ad un nuovo ciclo di iterazioni, fino al raggiungimento della convergenza.

La nuova temperatura è calcolata dall'equazione 4.61, dove λ_1 che dipende direttamente da T_1 corrisponde al valore dell'iterato precedente, mentre i valori di V_1' , V_2' , e L_1' sono ricalcolati come:

$$V'_1 = V_1 \cdot \frac{V_{tot}^{reale}}{V_{tot}^{calcolato}} \quad (4.58)$$

$$V'_2 = V_2 \cdot \frac{V_{tot}^{reale}}{V_{tot}^{calcolato}} \quad (4.59)$$

$$L'_1 = L_e - V'_1 \quad (4.60)$$

$$T'_1 = T_2 - \frac{V'_1 \cdot \lambda_1 - V'_2 \cdot \lambda_2}{L'_1 \cdot C_p} \quad (4.61)$$

Si ripete la stessa sequenza di calcoli fino a che i valori di V_{tot} reale e calcolato coincidono. I valori finali sono riassunti in Tabella 4.25.

Tabella 4.25: Dati ottenuto dalla verifica del funzionamento dell'impianto di evaporazione a due effetti.

Dati Conduzione Frilli					
V_0	1.450,0	[kg/h]	V_1	913,4	[kg/h]
λ_0	2.340,7	[kJ/kg]	λ_1	2.361,7	[kJ/kg]
L_e	5.271,1	[kg/h]	L_1	4.357,7	[kg/h]
T_0	70,0	[°C]	T_1	60,8	[°C]
			V_2	991,0	[kg/h]
			λ_2	2.386,7	[kJ/kg]
			L_u	3.366,7	[kg/h]
			T_2	49,5	[°C]

4.2.7 Swenson-102 e Centrifugazione Grezzo

Il "Preconcentrato" in uscita dal Frilli viene mandato di nuovo in decantazione, per un periodo più breve rispetto alla prima volta, poiché ora la soluzione di acqua e acido contiene meno impurità. Dopo la decantazione il "Preconcentrato" viene inviato allo Swenson-102, un evaporatore in cui la soluzione subisce una seconda concentrazione per via dell'evaporazione dell'acqua. In uscita dallo Swenson-102 la soluzione prende il nome di Magma Rosso e viene inviato ad una centrifuga dove il cristallo grezzo viene separato dalla parte liquida.

Si procede all'analisi della fase di concentrazione che avviene nello Swenson-102, considerando un'alimentazione media di "Preconcentrato", pari a circa 71,75 m³/giorno, con dei valori di densità e concentrazione di acido tartarico e solforico secondo quanto calcolato precedentemente e riportato in Tabella 4.21.

Si applicano i bilanci di materia e di energia:

$$\dot{V}_{Tot}^{Preconcentrato} = \dot{V}_{Tot}^{Evaporato} + \dot{V}_{Tot}^{Magma Rosso} \quad (4.62)$$

$$\dot{m}_{H_2O}^{Vapore} \cdot \lambda_{Vapore} = \dot{m}_{Tot}^{Preconcentrato} \cdot C_p \cdot (T_{eb} - T_{amb}) + \dot{m}_{Tot}^{Evaporato} \cdot \lambda_{Evaporato} \quad (4.63)$$

Rispetto alle equazioni 4.62 e 4.63 si conoscono:

- temperatura di ebollizione dell'acqua, che alla pressione di 85 mbar, è di 41.93°C,
- temperatura ambiente, pari a 10°C
- Calore latente dell'evaporato, a 85 mbar, pari a 2.403,14 kJ/kg;
- Calore latente del vapore, a 340 mbar, pari a 2.330 kJ/kg;
- Portata di vapor d'acqua alimentato, pari a circa 1650 kg/h;
- Portata, densità e concentrazione del "Preconcentrato" alimentato;

Dall'equazione 4.63 si calcola il volume di evaporato in giorno di produzione, che moltiplicato per la densità dell'acqua, assunta pari a 1000 kg/m³, fornisce la portata ponderale. Poiché l'acqua è l'unica specie chimica presente nell'evaporato si impone che le quantità di acido solforico e acido tartarico siano le medesime nelle correnti in entrata ed uscita dall'evaporatore, mentre la portata d'acqua presente nel "Magma rosso" è calcolata con un bilancio di materia relativo all'acqua.

$$\dot{m}_{H_2O}^{Preconcentrato} = \dot{m}_{H_2O}^{Evaporato} + \dot{m}_{H_2O}^{Magma Rosso} \quad (4.64)$$

Il risultato del calcolo è riassunto in Tabella 4.26.

Tabella 4.26: Dati relativi alla fase di concentrazione allo Swenson-102

		Preconcentrato Alimentato	Evaporato	Magma Rosso
Portata	[kg/d]	94.892,2	33.101,3	61.791,0
	[m ³ /d]	71,8	33,1	38,6
Acido Tartarico	[kg/d]	38.422,1	-	38.422,1
H ₂ SO ₄	[kg/d]	7.550,2	-	7.550,2
H ₂ O	[kg/d]	48.919,9	33.101,3	15.818,6
Densità	[kg/m ³]	1.322,5	1.000,0	1.598,8

Proseguendo con la fase di centrifugazione (vedi Figura 4.9) si hanno informazioni sufficienti per un'analisi completa della separazione, infatti si conoscono dati del “Magma rosso” e del grezzo in ingresso, mentre l'acqua è alimentata in rapporto 8:11 rispetto alla portata volumetrica di “Magma rosso”.

Le portate ponderali delle tre specie chimiche coinvolte possono essere facilmente ricavate dai bilanci di materia, uno per ogni specie.

$$\dot{m}_{AT}^{Acqua\ madre\ rossa} + \dot{m}_{AT}^{Grezzo} = \dot{m}_{AT}^{Magma\ Rosso} \quad (4.65)$$

$$\dot{m}_{H_2O}^{Acqua\ madre\ rossa} + \dot{m}_{H_2O}^{Grezzo} = \dot{m}_{H_2O}^{Magma\ Rosso} + \dot{m}_{H_2O}^{Acqua} \quad (4.66)$$

$$\dot{m}_{H_2SO_4}^{Acqua\ madre\ rossa} + \dot{m}_{H_2SO_4}^{Grezzo} = \dot{m}_{H_2SO_4}^{Magma\ Rosso} \quad (4.67)$$

La portata di acido tartarico è calcolata da un bilancio di materia per questa specie chimica, considerando come perimetro l'intera sezione del grezzo.

$$\dot{m}_{AT}^{Grezzo} = \dot{m}_{AT}^{Tartrato} + \dot{m}_{AT}^{Scomp\ Man} - \dot{m}_{AT}^{Spurgo} - \dot{m}_{AT}^{Gesso} \quad (4.68)$$

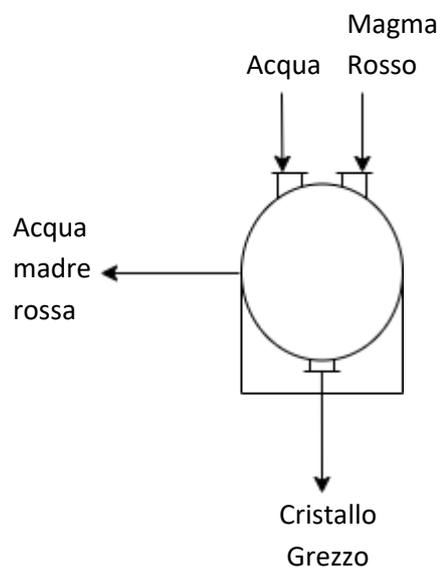


Figura 4.9: schema separazione del cristallo grezzo alla centrifuga

I valori delle portate del cristallo grezzo coincidono con quelle che poi si ritrovano nel modello proposto per il ciclo del bianco, per cui i valori per l'acqua e l'acido solforico fanno riferimento a quelli calcolati in seguito. I valori calcolati per la separazione del grezzo sono riassunti in Tabella 4.27.

Tabella 4.27: Dati calcolati relativi alla separazione del cristallo grezzo.

		Magma Rosso	Acqua Centrifuga	Cristallo Grezzo	Acqua Madre Rossa
Acido Tartarico	[kg/d]	38.422,1	-	25.612,2	14.022,9
H ₂ SO ₄	[kg/d]	7.550,2	-	7.733,7	34,0
H ₂ O	[kg/d]	15.818,6	28.970,4	44.691,8	738,0

4.3 Analisi Terza Sezione: Bianco

Il “Ciclo del Bianco” è l’ultima sezione di processo preso in analisi, dove il cristallo grezzo di colore rossastro viene decolorato con il carbone, filtrato, e dopo l’ultima concentrazione per evaporazione viene mandato in una centrifuga per separare il prodotto che, dopo il trattamento con aria calda per l’essiccazione, costituisce il prodotto finale. Al contrario delle sezioni d’impianto precedenti, prima di sviluppare un un modello che rappresenti il ciclo produttivo, si sono analizzati alcuni giorni di produzione e si sono calcolate tutte le portate e le composizioni delle correnti coinvolte nel processo, al fine di valutare la varianza del processo non solo nell’alimentazione e nella produzione di acido tartarico, ma anche nelle stream interne al processo. I giorni considerati per questa analisi sono stati scelti in base alla disponibilità di dati forniti dal laboratorio.

4.3.1 Ciclo a stato stazionario

Il primo giorno preso in considerazione è il 14/10/20, ed i dati di processo disponibili sono:

- Portata ponderale in ingresso di acido tartarico, come acido grezzo;
- Umidità del cristallo grezzo e quindi portata ponderale in ingresso d’acqua;
- Portata ponderale di vapore alimentata allo Swenson-101;
- Portata volumetrica, densità, concentrazione di acido tartarico e concentrazione di acido solforico del “Magma bianco”;
- Portata ponderale di acido tartarico prodotto, e relativa umidità pari al 5%;

Oltre a questo, è noto che l’acqua madre rossa può essere spurgata dopo la centrifuga di separazione del Bianco e che nel tino in cui è stoccata prima del riciclo, viene aggiunta acqua. È stato quindi possibile scrivere e risolvere bilanci di materia e di energia per il ciclo complessivo e per ogni sua fase.

Si è assunto un ciclo di lavorazione a stato stazionario, questa ipotesi verrà validata in seguito.

Il punto di partenza dell’analisi è il “Magma bianco”, di cui si conoscono le portate per ognuna delle tre specie chimiche presenti. Queste quantità sono inviate alla centrifuga per la separazione del cristallo bianco dalla soluzione acquosa.

Nel processo di separazione del cristallo in centrifuga, raffigurato in Figura 4.10, gli streams coinvolte sono quattro. Gli ingressi sono il “Magma bianco” e l’acqua alimentata alla centrifuga, che aiuta il lavaggio di eventuali impurità dal cristallo, mentre le uscite sono l’”Acqua madre bianca” e il prodotto di cristallo bianco.”

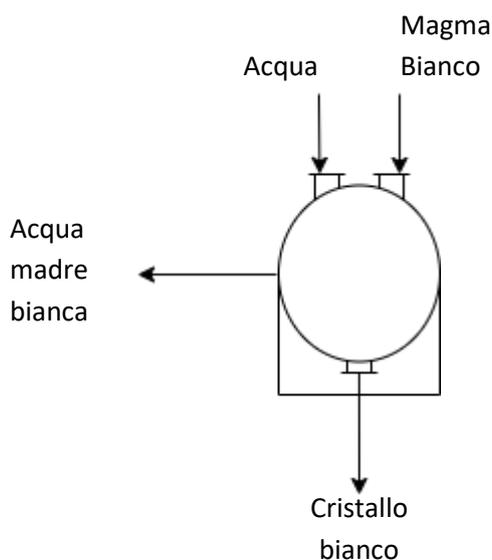


Figura 4.10: schema separazione del cristallo bianco alla centrifuga

poiché la portata ponderale d'acqua è nota, conoscendo le portate del "Magma bianco" e del cristallo bianco, l'analisi di questa fase di processo è riconducibile a tre bilanci di materia, uno per ogni specie.

$$\dot{m}_{H_2O}^{Acqua} + \dot{m}_{H_2O}^{MB} = \dot{m}_{H_2O}^{Cristallo} + \dot{m}_{H_2O}^{AMB} \quad (4.69)$$

$$\dot{m}_{AT}^{MB} = \dot{m}_{AT}^{Cristallo} + \dot{m}_{AT}^{AMB} \quad (4.70)$$

$$\dot{m}_{H_2SO_4}^{MB} = \dot{m}_{H_2SO_4}^{AMB} \quad (4.71)$$

I risultati vengono riportati, nella Tabella 4.28, in termini di portate volumetrica complessiva e concentrazione per ognuna delle tre specie, solo per l'acido tartarico viene riportata la portata ponderale, poiché è il prodotto principale su cui è focalizzata l'analisi.

Tabella 4.28: portata volumetrica e composizione delle correnti in ingresso e uscita dalla centrifuga di separazione.

		"Magma bianco"	Acqua Centrifuga	Cristallo umido	Acqua Madre Bianca
Portata	kg/d	40,8	9,6	11,0	38,42
H ₂ O	kg/m ³	327,0	-	97,9	570,1
H ₂ SO ₄	kg/m ³	40,0	-	-	42,51
Acido Tartarico	kg/m ³	1.063	-	1.533	690,8
	kg/d	43.370	-	16.880	26.490
Densità	kg/m ³	1.430	1.000	1.631	1.303

Dalla composizione dell'"Acqua madre bianca" si può calcolare la portata volumetrica di spurgo. Lo spurgo non è una quantità misurabile presso l'impianto, ma viene calcolato

imponendo la condizione di stato stazionario per l'acido tartarico. La quantità di acido tartarico che si deve spurgare nel giorno considerato, per non avere accumulo è calcolabile con un bilancio di materia complessivo per l'acido tartarico.

$$\dot{m}_{AT}^{Spurgo} = \dot{m}_{AT}^{Grezzo} + \dot{m}_{AT}^{Cristallo\ bianco} \quad (4.72)$$

Assumendo che la composizione dello spurgo sia uguale a quella dell'”Acqua madre bianca”, si ricava la portata volumetrica di spurgo (4.73).

$$\dot{V}^{Spurgo} = \frac{\dot{m}_{AT}^{Spurgo}}{C_{AT}^{AMB}} \quad (4.73)$$

Da cui si può calcolare la portata anche di acqua e acido solforico. Dopo aver effettuato lo spurgo, l'”Acqua madre bianca” viene stoccata in un tino, da cui viene poi prelevata per il riciclo, prima del quale viene aggiunta acqua direttamente nel serbatoio. La quantità aggiunta non è misurabile, ma può essere ricavata conoscendo il valore finale raggiunto dalla densità. Si impone infatti che la densità finale, sia data dal rapporto della massa totale e del volume totale, calcolati come somma dell'”Acqua madre bianca” e dell'acqua aggiunta, identificata con l'apice TK608 (codice del serbatoio in cui viene alimentata).

$$\rho_{Riciclo} = \frac{\rho_{AMB} \cdot \dot{V}^{AMB} + \rho_{H_2O} \cdot \dot{V}^{TK608}}{\dot{V}^{AMB} + \dot{V}^{TK608}} \quad (4.74)$$

Nell'equazione 4.74 l'unica incognita è la portata volumetrica d'acqua aggiunta, che può essere esplicitata ricavando.

$$\dot{V}^{H_2O} = \frac{\dot{V}^{AMB}(\rho_{AMB} - \rho_{Riciclo})}{\rho_{Riciclo} - \rho_{H_2O}} \quad (4.75)$$

In seguito all'aggiunta di acqua nel serbatoio di stoccaggio dell'”Acqua madre bianca” si ha una variazione della composizione di acido tartarico, acido solforico e dell'acqua. Si assume che il tino di stoccaggio è continuamente miscelato.

Le portate volumetriche, e le relative composizioni, degli streams di spurgo, di acqua aggiunta e del riciclo sono riportate in Tabella 4.29.

Tabella 4.29: Portate e composizione dello spurgo, dell'acqua aggiunta e del riciclo

		Spurgo	Acqua aggiunta	Riciclo
Portata	kg/d	1,098	7,398	44,61
H ₂ O	kg/m ³	570,0	-	6414
H ₂ SO ₄	kg/m ³	42,51	-	35,5
AT	kg/m ³	690,8	-	576,1
	kg/d	789,1	-	25.710
DENSITA'	kg/m ³	1.303	1.000,0	1.253

Seguendo il percorso logico del processo produttivo, si prosegue con l'ingresso dell'acido tartarico come cristallo grezzo. Il cristallo separato dall'"Acqua madre rossa" nella centrifuga del grezzo viene trasportato da una coclea in un tino in cui è stata precedentemente riciclata l'"Acqua madre bianca" per la decolorazione con il carbone. Della corrente di grezzo in ingresso si conoscono la portata di acido tartarico e la sua umidità, espressa in termini di frazione ponderale, pari al 5%, mentre non si hanno informazioni rispetto all'acido solforico. Se si assume sia valida l'ipotesi di stato stazionario, si impone che l'accumulo di acido solforico nel giorno considerato sia nullo. Poiché l'acido solforico entra nel processo solamente attraverso il grezzo e può uscire solo dallo spurgo, si ricava.

$$\dot{m}_{H_2SO_4}^{Grezzo} = \dot{m}_{H_2SO_4}^{Spurgo} \quad (4.76)$$

Si valuta quindi il bilancio di materia considerando come perimetro i tini dove avviene la decolorazione. Essendo presente una sola uscita (il decolorante) e due entrate (il grezzo e il riciclo), la portata del decolorante è data dalla somma delle portate in entrata di ciascuna specie.

$$\dot{m}_{H_2O}^{Grezzo} + \dot{m}_{H_2O}^{Riciclo} = \dot{m}_{H_2O}^{Decolorante} \quad (4.77)$$

$$\dot{m}_{AT}^{Grezzo} + \dot{m}_{AT}^{Riciclo} = \dot{m}_{AT}^{Decolorante} \quad (4.78)$$

$$\dot{m}_{H_2SO_4}^{Grezzo} + \dot{m}_{H_2SO_4}^{Riciclo} = \dot{m}_{H_2SO_4}^{Decolorante} \quad (4.79)$$

Il decolorante viene filtrato in un filtro con pannelli di filtrina, composto prevalentemente da diacalite, per sottrarre il carbone utilizzato per la decolorazione. Il filtro viene poi lavato con acqua per recuperare eventuale acido tartarico contenuto nei pannelli filtranti. La quantità d'acqua utilizzata per il lavaggio del filtro non è né misurabile dall'impianto, né ricavabile da altre informazioni. Si considera quindi un bilancio complessivo di tutti il ciclo solamente per l'acqua, assumendo anche in questo caso l'ipotesi di stato stazionario. Di tutte gli streams entranti e uscenti dal ciclo produttivo del Bianco, l'acqua entra dal grezzo, dal lavaggio del filtro, alla centrifuga di separazione del cristallo e viene aggiunta all'"Acqua madre bianca"

prima del riciclo, mentre esce dal processo come evaporato dallo Swenson-101, parzialmente come umidità del prodotto finale e infine nello spurgo.

$$\dot{m}_{H_2O}^{Lavaggi} + \dot{m}_{H_2O}^{Centrifuga} + \dot{m}_{H_2O}^{Grezzo} + \dot{m}_{H_2O}^{TK608} = \dot{m}_{H_2O}^{Dec} + \dot{m}_{H_2O}^{Cristallo} + \dot{m}_{H_2O}^{Evaporato} \quad (4.80)$$

Nell'equazione 4.80 l'unica incognita è la quantità d'acqua usata per il lavaggio del filtro. Tutti gli altri termini sono stati già precedentemente valutati, ad eccezione dell'acqua evaporata allo Swenson-101, che può essere però facilmente calcolata da dati misurati sull'impianto, grazie ad un bilancio di energia.

Se si considera che il calore fornito dal vapore alimentato a circa -424 mbar relativi con una portata oraria di vapore di 1250 kg/h. Viene utilizzato per l'evaporazione dell'acqua, ad una pressione di -750 mbar relativi, e si trascura dal bilancio di energia il termine relativo al calore necessario a scaldare il decolorato, poiché quest'ultimo nella fase di decolorazione viene riscaldato a 70°C e alimentato all'evaporatore ad una temperatura non nota, ma di poco inferiore, mentre l'evaporazione allo Swenson-101 avviene a 65°C, data quindi la piccola differenza di temperatura questo termine può essere trascurato. Si ha:

$$\dot{m}_{H_2O}^{Vapore} \cdot \lambda^{Vapore} = \dot{m}_{H_2O}^{Evaporato} \cdot \lambda^{Evaporato} \quad (4.81)$$

Dall'equazione 4.81 si ricava la quantità d'acqua evaporata e di conseguenza dall'equazione 4.80 si la portata giornaliera usata per il lavaggio del filtro. Conoscendo la quantità d'acqua usata per il lavaggio del filtro si calcola la portata e la composizione del decolorato come somma dell'acqua usata per il lavaggio e del decolorante.

Sono così note tutte le portate e le relative composizioni per ogni corrente, interna al ciclo, d'ingresso o di uscita. Esse sono riportate nella Tabella 4.30, le cui stream fanno riferimento alla Figura 4.11.

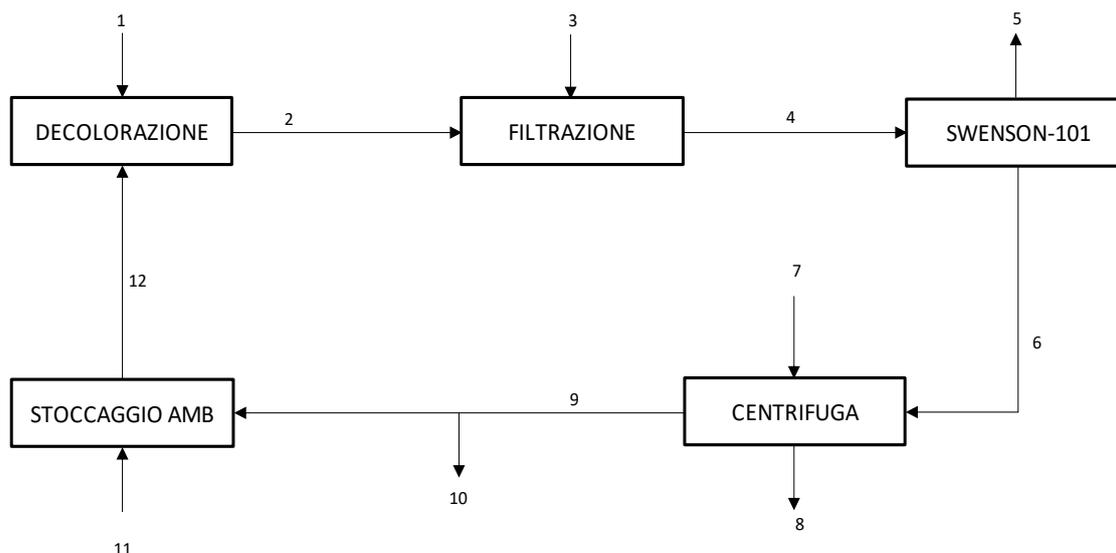


Figura 4.11: Schema a blocchi del ciclo del Bianco

Tabella 4.30: Dati relativi a portate e composizioni del ciclo del bianco del giorno 14/10/20, i dati evidenziati in verde fanno riferimento a dati misurati in impianto

Corrente	Nome	Portata		H ₂ O	H ₂ SO ₄	Acido Tartarico		Densità
		[kg/d]	[m ³ /d]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/d]	[kg/m ³]
1	Acido Grezzo	18.642,3	11,3	82,1	4,3	1.560,40	17.664,0	1.646,8
2	Decolorante	74.550,5	56	528	29,2	774,9	43.370,4	1.332,0
3	Acqua lavaggi	13.254,5	13,3	1.000	-	-	-	1.000,0
4	Decolorato	87.805,0	69,2	618,3	23,6	626,5	43.370,4	1.268,5
5	Evaporato SW-101	29.461,0	29,5	1.000,00	-	-	-	1.000,0
6	Magma Bianco	58.344,0	40,8	327	40	1.063,00	43.370,4	1.430,0
7	Acqua centrifuga	9.600,0	9,6	1.000,00	-	-	-	1.000,0
8	Acido Prodotto	17.952,1	11	97,9	-	1.533,60	16.875,0	1.631,5
9	Acqua Madre Bianca	49.991,9	38,4	570	42,5	690,8	26.495,4	1.303,3
10	Spurgo	1.488,7	1,1	570	42,5	690,8	789,0	1.303,3
11	Acqua TK 608	7.405,0	7,4	1.000	-	-	-	1.000,0
12	Riciclo AMB	55.908,2	44,6	641,4	35,5	576,1	25.706,4	1.253,0

4.3.2 Validazione del Modello

I calcoli delle variabili di tutte gli streams si considerano a stato stazionario come descritto nel paragrafo precedente, sono ripetuti per altri diversi giorni, in modo tale da approfondire come le varie portate e concentrazioni cambiano nel corso del tempo, al fine di determinare quali correnti risultano costanti e quali invece si discostano dallo stato stazionario assunto precedentemente.

Confrontando tra di loro i dati relativi ai vari giorni di lavorazione si nota, che nonostante i dati di acido tartarico grezzo in ingresso e quelli di prodotto finale siano diversi tra di loro alcune

correnti del processo, evidenziate in giallo nelle tabelle riportate in seguito, mantengono un andamento costante nel tempo. Ad esempio, la portata giornaliera di evaporato dello Swenson-101 mantiene dei valori abbastanza simili, come pure l'acqua aggiunta per i lavaggi, nonostante dipenda da varie correnti del processo. Fa eccezione un solo giorno in cui essendo l'acqua evaporata maggiore rispetto agli altri giorni anche l'acqua dei lavaggi maggiore aumenta per compensare l'uscita. Il dato più interessante riguarda però il riciclo di "Acqua madre bianca" si nota infatti che grazie all'aggiunta di "Acqua madre bianca" fatta nel tino di stoccaggio dell'"Acqua madre bianca" la composizione e la portata del riciclo mantengono un andamento costante nel tempo.

Tabella 4.32: Dati relativi al giorno 16/10/20

Corrente	Nome	Portata		H ₂ O [kg/m ³]	H ₂ SO ₄ [kg/m ³]	Acido Tartarico		Densità [kg/m ³]
		[kg/d]	[m ³ /d]			[kg/m ³]	[kg/d]	
1	Acido Grezzo	16.343,4	9,9	82,1	11,6	1.560,4	15.417,0	1.654,2
2	Decolorante	76.756,8	57,6	528,4	49,4	755,0	43.477,5	1.332,8
3	Acqua lavaggi	17.490,7	17,5	1.000,0	-	-	-	1.000,0
4	Decolorato	94.247,5	75,1	638,3	37,9	579,1	43.477,5	1.255,3
5	Evaporato SW-101	33.600,0	33,6	1.000,0	-	-	-	1.000,0
6	Magma Bianco	60.647,5	42,5	337,0	67,0	1.023,0	43.477,5	1.427,0
7	Acqua centrifuga	9.600,0	9,6	-	-	-	-	1.000,0
8	Acido Prodotto	15.144,7	9,3	97,9	-	1.533,6	14.236,0	1.631,5
9	Acqua Madre Bianca	55.102,8	41,8	550,6	68,1	699,6	29.241,5	1.318,4
10	Spurgo	2.225,5	1,7	550,6	68,1	699,6	1.181,0	1.318,4
11	Acqua TK 608	7.536,1	7,5	1.000,0	-	-	-	1.000,0
12	Riciclo AMB	60.413,4	47,6	621,7	57,4	589,0	28.060,5	1.268,0

Tabella 4.33: Dati relativi al giorno 21/10/20

Corrente	Nome	Portata		H ₂ O [kg/m ³]	H ₂ SO ₄ [kg/m ³]	Acido Tartarico		Densità [kg/m ³]
		[kg/d]	[m ³ /d]			[kg/m ³]	[kg/d]	
1	Acido Grezzo	13.518,3	8,1	82,1	33,7	1.560,4	12584,34	1.676,2
2	Decolorante	59.639,2	45,0	539,0	43,3	742,8	33.431,1	1.325,1
3	Acqua lavaggi	13.330,9	13,3	1.000,0	-	-	-	1.000,0
4	Decolorato	72.970,0	58,3	644,3	33,4	573,1	33.431,1	1.250,8
5	Evaporato SW-101	29.208	29,2	1.000,0	-	-	-	1.000,0
6	Magma Bianco	43.762,0	29,2	287,0	66,8	1.144,9	33.431,1	1.498,7
7	Acqua centrifuga	9.600,0	9,6	1.000,0	-	-	-	1.000,0
8	Acido Prodotto	9.798,9	6,0	97,9	-	1.533,6	9.211	1.631,5
9	Acqua Madre Bianca	43.563,1	32,7	531,5	59,6	740,1	24.220,1	1.331,3
10	Spurgo	6.067,41	4,56	531,5	59,6	740,1	3.373,34	1.331,3
11	Acqua TK 608	8.625	8,6	1.000,0	-	-	-	1.000
12	Riciclo AMB	46.121	36,8	641,3	45,6	566,6	20.846,7	1.254

Tabella 4.34: Dati relativi al giorno 25/11/20

Corrente	Nome	Portata		H ₂ O	H ₂ SO ₄	Acido Tartarico		Densità
		[kg/d]	[m ³ /d]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/d]	[kg/m ³]
1	Acido Grezzo	13.831,7	8,4	82,1	10,5	1.560,4	13056,8574	1.653,0
2	Decolorante	68.038,6	51,4	541,6	56,9	725,6	37.286,1	1.324,1
3	Acqua lavaggi	12.602,9	12,6	1.000,0	-	-	-	1.000,0
4	Decolorato	80.641,6	64,0	631,9	45,7	582,7	37.286,1	1.260,2
5	Evaporato SW-101	28.578	28,6	1.000,0	-	-	-	1.000,0
6	Magma Bianco	52.064,1	36,7	323,3	79,7	1.016,8	37.286,1	1.419,8
7	Acqua centrifuga	13.200,0	13,2	1.000,0	-	-	-	1.000,0
8	Acido Prodotto	13.093,6	8,0	97,9	-	1.533,6	12.308	1.631,5
9	Acqua Madre Bianca	52.170,4	40,6	598,0	72,0	615,4	24.978,1	1.285,4
10	Spurgo	1.564,10	1,22	598,0	72,0	615,4	748,86	1.285,4
11	Acqua TK 608	3.601	3,6	-	-	-	-	1.000
12	Riciclo AMB	54.207	43,0	631,7	66,0	563,9	24.229,2	1.262

Sulla base di queste considerazioni, dopo aver analizzato il ciclo del bianco attraverso i bilanci di materia ed energia si può sviluppare un modello per descrivere la parte finale del processo in maniera dinamica, che abbia come punto di partenza l'acido tartarico in ingresso come grezzo e non più il "Magma bianco". In questo modo è possibile studiare come si comporta il processo e come variano le grandezze coinvolte, a seconda della portata di acido grezzo in ingresso, che nel processo preso in esame corrisponde alla variabile che influisce maggiormente poi sui valori delle altre correnti.

4.3.3 Modello Bianco

Il primo passo per la modellazione del ciclo del bianco è stato andare a fissare alcuni valori di portata e composizione per delle correnti del ciclo, in modo particolare per il riciclo dell'"Acqua madre bianca" e per il decolorante. Questi due correnti sono state scelte poiché, come dimostrato dalle tabelle precedenti, il loro valore non si discosta molto nei vari giorni soprattutto è le loro densità sono i parametri su cui gli operatori addetti possono agire per controllare il processo.

I valori assunti delle portate e composizione del riciclo sono pari alla media dei rispettivi valori per i quattro giorni considerati.

Anche i valori della portata di acqua evaporata allo swenson-101 e dell'acqua inviata alla centrifuga di separazione vengono calcolati come media dei quattro giorni riportati nelle tabelle e il loro valore viene tenuto fisso.

La portata in ingresso di acido tartarico è assunta pari a quella calcolata nel modello della sezione del grezzo, ovvero pari a 14.002,9 kg/giorno.

Noto il valore di acido tartarico in ingresso e quello riciclato nell'”Acqua madre bianca”, si può calcolare la quantità di acido tartarico contenuta nel decolorante, la quale rimane costante anche per il decolorato e il “Magma bianco”. L’acido tartarico prodotto ottenuto dalla centrifugazione del “Magma bianco” viene calcolato mediante una regressione lineare tra l’acido tartarico alimentato come grezzo e quello prodotto nell’arco dei giorni considerati per il dataset della sezione del bianco, si veda Figura 4.12.

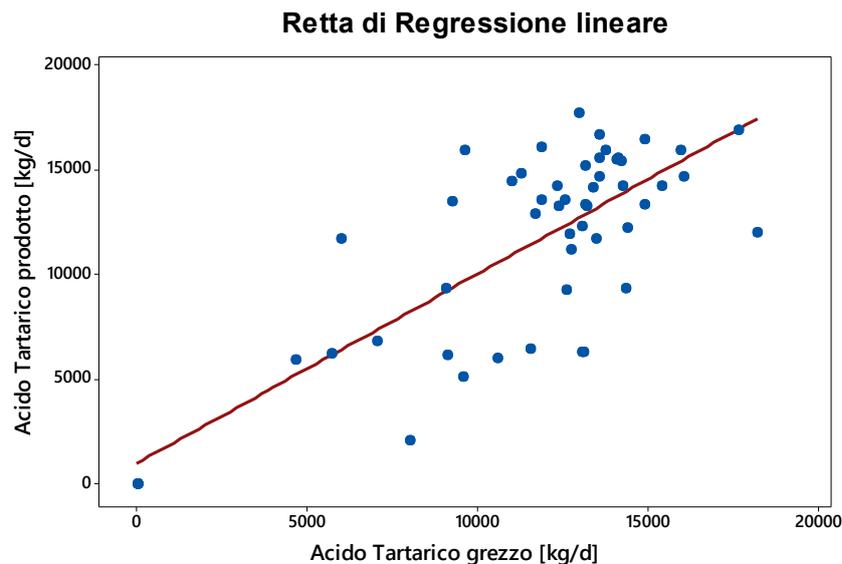


Figura 4.12: Grafico a dispersione con retta di regressione dell’acido tartarico prodotto rispetto a quello alimentato come acido grezzo

La retta di regressione risulta essere:

$$\dot{m}_{AT}^{Prodotto} = 988 + 0.9030 \cdot \dot{m}_{AT}^{Grezzo} \quad (4.82)$$

In questo modo si può risalire alla portata di acido tartarico da spurgare per mantenere lo stato stazionario per l’acido tartarico. Sono quindi note tutte le portate di acido tartarico per ogni corrente della sezione di processo considerata.

Le stesse considerazioni si possono applicare all’acqua. Si conoscono le portate relative alle correnti in ingresso nel grezzo e in uscita nel prodotto finale, grazie alle informazioni riguardanti l’umidità dei cristalli, grezzo o bianco, ottenuti. Le portate in ingresso dell’acqua usata per il lavaggio del filtro e di quella alimentata alla centrifuga sono note come media dei giorni considerati nel paragrafo precedente, come prima la portata di evaporato allo Swenson-101. Le portate d’acqua incognite rimangono quindi quella allo spurgo e l’acqua di reintegro al serbatoio TK608. L’acqua di reintegro può essere calcolata dal bilancio totale, per questa specie chimica, a partire dalla portata di spurgo.

Per poter conoscere la portata dello spurgo e la sua composizione è necessario considerare la portata di acido tartarico che si desidera spurgare, già nota dal bilancio totale sull’acido tartarico, e la composizione dello spurgo, assunta uguale a quella dell'”Acqua madre bianca”.

Il problema si riconduce quindi a stabilire la composizione dell'”Acqua madre bianca”, ovvero determinare il rapporto tra le tre specie interessate in questa fase del processo. Le portate d'acqua e di acido tartarico sono note grazie alle considerazioni e ai calcoli fatti in precedenza, mentre per l'acido solforico si conosce solamente la sua portata all'interno della corrente di riciclo.

Si è ricercata quindi una correlazione tra il contenuto di solforico nell'”Acqua madre bianca” e una portata nota all'interno del ciclo. Ed a tale scopo si è considerata la portata di acido solforico allo spurgo, e si sono sviluppate le relazioni seguenti.

$$\dot{m}_{H_2SO_4}^{Spurgo} = C_{H_2SO_4}^{Spurgo} \cdot \dot{V}^{Spurgo} \quad (4.83)$$

$$C_{H_2SO_4}^{AMB} = \frac{\dot{m}_{H_2SO_4}^{AMB}}{\dot{V}^{AMB}} \quad (4.84)$$

$$\dot{V}^{Spurgo} = \frac{\dot{m}_{AT}^{Spurgo}}{C_{AT}^{AMB}} \quad (4.85)$$

$$\dot{V}^{AMB} = \frac{\dot{m}_{AT}^{AMB}}{C_{AT}^{AMB}} \quad (4.86)$$

$$\dot{m}_{H_2SO_4}^{Spurgo} = \frac{\dot{m}_{H_2SO_4}^{AMB} \cdot C_{AT}^{AMB}}{\dot{m}_{AT}^{AMB}} \cdot \frac{\dot{m}_{AT}^{Spurgo}}{C_{AT}^{AMB}} \quad (4.87)$$

$$\dot{m}_{H_2SO_4}^{Spurgo} = \frac{\dot{m}_{H_2SO_4}^{AMB} \cdot \dot{m}_{AT}^{Spurgo}}{\dot{m}_{AT}^{AMB}} \quad (4.88)$$

$$\dot{m}_{H_2SO_4}^{Spurgo} = \dot{m}_{H_2SO_4}^{AMB} + \dot{m}_{H_2SO_4}^{Riciclo} \quad (4.89)$$

$$\dot{m}_{H_2SO_4}^{AMB} = \dot{m}_{H_2SO_4}^{Riciclo} \cdot \frac{\dot{m}_{AT}^{AMB}}{1 - \dot{m}_{AT}^{Spurgo}} \quad (4.90)$$

Note, dunque, le portate ponderali di ogni specie nell'”Acqua madre bianca” è possibile determinare la composizione della corrente, uguale a quella dello spurgo e di conseguenza la portata volumetrica dello spurgo. Determinata la quantità scartata per ogni sostanza diventa immediato definire l'intero ciclo stazionario del bianco, tramite dei semplici bilanci di materia.

Si riportano quindi la Figura 4.13, rappresentante il diagramma a blocchi del ciclo stazionario del bianco, dove questa volta però le portate e le composizioni delle correnti sono state calcolate con il modello creato, e la Tabella 2.35 in cui sono riassunti i risultati del calcolo.

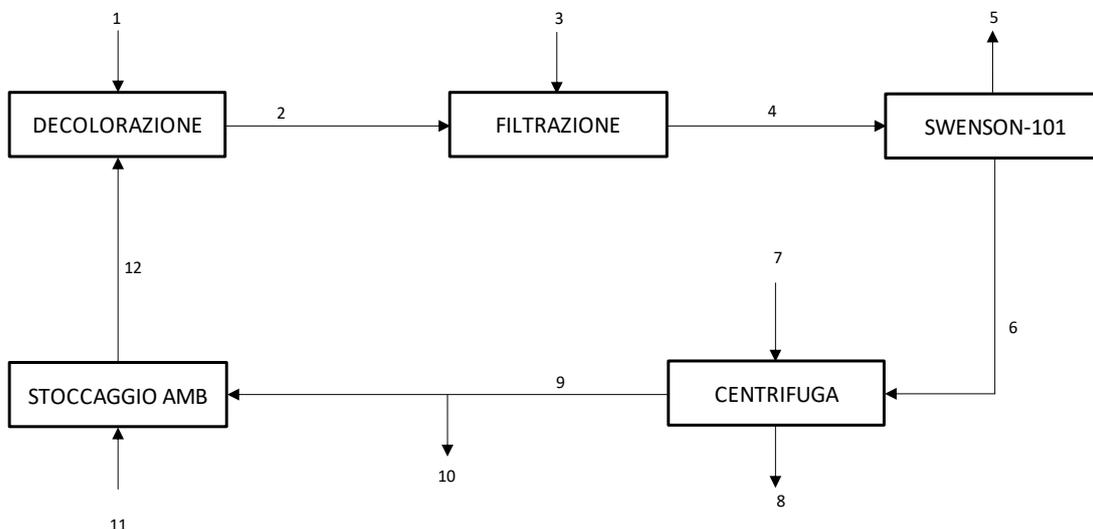


Figura 4.13: Schema a blocchi del ciclo del Bianco

Tabella 1.35: Portate volumetriche, ponderali e concentrazione delle correnti calcolate mediante il modello sviluppato per la sezione del bianco

Corrente	Nome	Portata		H ₂ O	H ₂ SO ₄	Acido Tartarico		Densità
		[kg/d]	[m ³ /d]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/d]	[kg/m ³]
1	Acido Grezzo	15.436,9	9,4	81,9	4,1	1.556,9	14.628,5	1.642,9
2	Decolorante	69.582,8	52,4	535,2	42,7	750,3	39.309,5	1.328,5
3	Acqua lavaggi	14.169,8	14,2	1.000,0	-	-	-	1.000,0
4	Decolorato	83.752,6	66,6	634,1	33,6	590,6	39.309,5	1.258,3
5	Evaporato SW-101	30.211,8	30,2	1.000,0	-	-	-	1.000,0
6	Magma Bianco	53.540,8	36,3	330,0	61,5	1.081,5	39.309,5	1.473,1
7	Acqua centrifuga	10.500,0	10,5	1.000,0	-	-	-	1.000,0
8	Acido Prodotto	15.103,8	9,3	97,9	-	1.533,6	14.197,6	1.631,5
9	Acqua Madre Bianca	48.937,0	37,6	574,3	59,5	668,1	25.111,9	1.301,9
10	Spurgo	839,9	0,6	574,3	59,5	668,1	431,0	1.301,9
11	Acqua TK 608	6.048,8	6,0	1.000,0	-	-	-	1.000,0
12	Riciclo AMB	54.146,0	43,0	634,2	51,1	574,1	24.681,0	1.259,4

Capitolo 5

Risultati

In questo quinto capitolo si approfondiscono alcune considerazioni di tipo economico, in termini di consumi per i materiali di processo ed energetici, sul processo di produzione dell'Industria Chimica Valenzana, basandosi sulle quantità precedentemente calcolate nel capitolo precedente.

In primo luogo, si considerano i consumi legati ai vari prodotti chimici usati nelle fasi di lavorazione dalla feccia al cristallo di acido tartarico finale, passando per il tartrato di calcio.

I composti considerati in questa fase sono:

- Cloruro di calcio,
- Carbonato di calcio;
- Latte di calce;
- Acido solforico;
- Metano per la produzione di energia termica;
- Acqua di processo.

Le quantità consumate fanno riferimento a quelle calcolate nell'analisi mediante bilanci di materia ed energia del quarto capitolo, mentre i costi unitari utilizzati, riassunti in Tabella 5.1 sono stati forniti dalla direzione dell'azienda.

Tabella 5.1: *costi unitari relativi ai chemical utilizzati nel processo di produzione dell'acido tartarico*

Chemical	Costo unitario
Carbonato di Calcio	0,048 €/kg
Cloruro di Calcio	0,102 €/L
Metano	0,35 €/Nm ³
Latte di Calce	0,082 €/kg
Acido Solforico	0,115 €/kg
Acqua	1,37 €/m ³

I dati relativi ai consumi per unità di acido tartarico prodotto in kg, sono riassunti in Tabella 5.2 e rappresentati in Figura 5.1.

Tabella 5.2: consumi relativi ai materiali di processo per kilogrammo di acido tartarico prodotto

		DISTILLERIA	GREZZO	BIANCO
Carbonato di Calcio	[€/kg _{AT}]	0,0067	-	-
Cloruro di Calcio	[€/kg _{AT}]	0,0283	-	-
Metano	[€/kg _{AT}]	0,0998	0,1244	0,0516
Latte di Calce	[€/kg _{AT}]	-	0,0068	-
Acido Solforico	[€/kg _{AT}]	-	0,0975	-
Acqua	[€/kg _{AT}]	0,0154	0,0090	0,0031

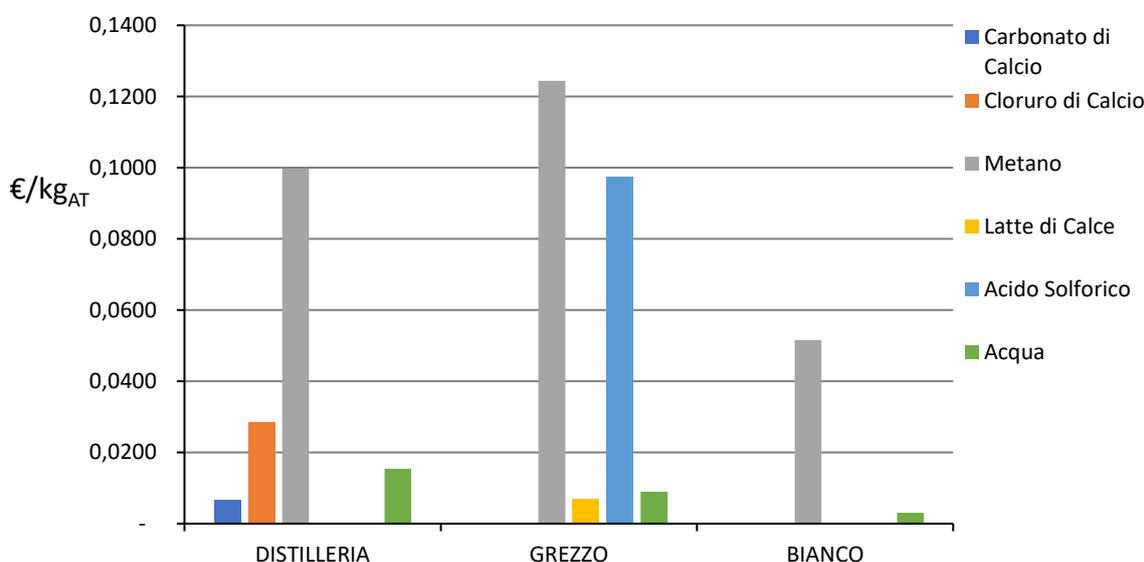


Figura 5.1: Costi dei materiali utilizzati per kg di prodotto, divisi per sezione d'impianto

Dal grafico in Figura 5.1 è evidente come il costo principale per i materiali è rappresentato dal metano, necessario per la produzione di vapore utilizzato nella colonna di distillazione e negli evaporatori. La seconda fonte di costo è l'acido solforico, largamente utilizzato nella conversione del tartrato di calcio in acido tartarico. L'acqua nonostante il vasto utilizzo non costituisce un costo rilevante nel processo. Infine, per gli altri prodotti chimici si nota che il cloruro di calcio pesa di più rispetto al carbonato di calcio e l'idrossido di calcio.

Dalle prime considerazioni effettuate risulta evidente che il costo dell'energia termica ha un ruolo predominante all'interno del processo di produzione.

Si riportano in Tabella 5.3 e in Figura 5.2 i dati relativi ai Nm³ di metano consumati in un giorno di lavorazione per fornire i kWh necessari in termini di portate di vapore, utilizzate nella colonna di distillazione, nel Frilli e negli evaporatori Swenson-101 e Swenson-102.

Tabella 5.2: Dati relativi all'energia termica consumata nei vari elementi dell'impianto in un giorno di lavorazione, in termini di portate di vapore, kWh e metri cubi di metano.

Energia termica	kg/d	kWh/d	Nm ³ /d
DISTILLERIA	57.577	38.676	3.891
FRILLI	34.800	22.584	2.272
SWENSON-102	39.600	25.630	2.578
SWENSON-101	30.761	20.006	2.013

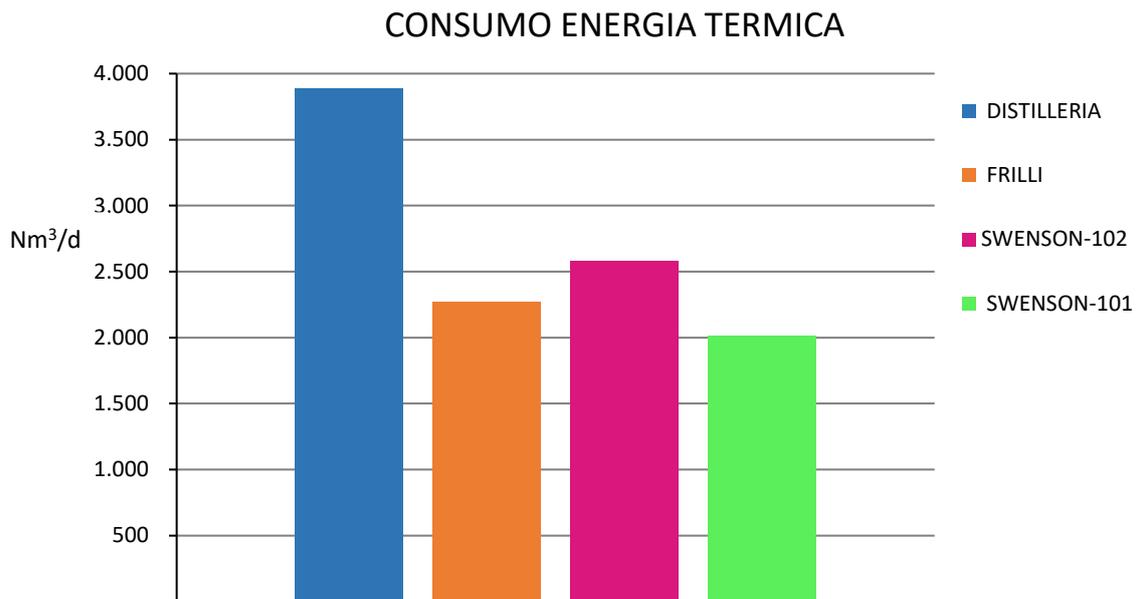


Figura 5.2: Istogramma relativo ai metri cubi di metano consumati in un giorno

Si nota che l'unità che consuma più vapore è la colonna di distillazione. Tuttavia, i costi relativi alla distillazione devono essere ridistribuiti su due prodotti, l'alcol grezzo e l'acido tartarico, diversamente dagli evaporatori, dove il costo è associato interamente all'acido tartarico.

È anche interessante analizzare come il dispendio di energia termica, misurato da un contatore nell'impianto differisca dal modello teorico che considera un consumo costante per tutti i giorni di lavorazione.

Si riportano in Figura 5.3 il confronto tra le quantità cumulative effettivamente consumate di metano, nell'arco dei due periodi di lavorazione considerati nei mesi di ottobre e novembre.

Dal grafico si evince che la quantità consumata realmente è superiore a quella calcolata da modello, nonostante questo l'andamento delle due linee è simile. In particolare, si nota che nella fase centrale di produzione lo scostamento aumenta, mentre nella fase conclusiva in cui gli impianti sono in spegnimento la differenza diminuisce.

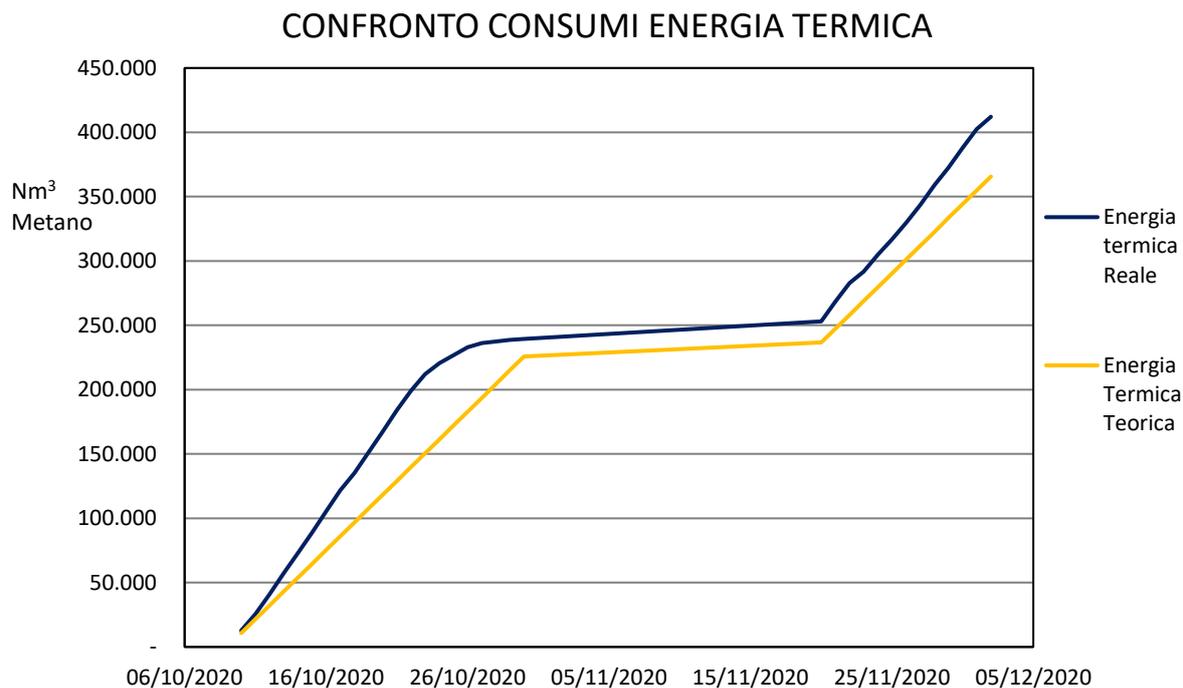


Figura 5.3: Confronto tra l'energia termica reale e teorica

Questi risultati sono in linea con quanto ci si poteva aspettare, in quanto nella conversione eseguita per passare dalla portata ponderale di vapore alla quantità consumata di metano si è solamente considerato il potere calorifero inferiore del metano, senza tenere conto dell'efficienza di combustione del metano nella caldaia. Attraversi una semplice regressione lineare tra i dati appartenenti alle due curve si ottiene un rendimento pari a 87.4%, valore ragionevole per la combustione del metano.

Oltre all'energia termica anche il consumo dell'energia elettrica è importante per fornire un quadro completo di ciò che avviene nel processo di produzione dell'acido tartarico. Non è possibile stimare quantitativamente l'energia elettrica consumata, né tantomeno stabilire come il consumo di energia elettrica è ripartito tra i vari reparti presenti nello stabilimento. È solo possibile conoscere consumo totale quotidiano dall'intero processo, grazie alla rilevazione eseguita ogni giorno dai contatori.

Nel grafico 5.4 si riportano i quantitativi giornalieri totali dei consumi di energie elettrica ed energia termica, in modo tale da valutarne l'andamento nell'arco di tempo di una normale lavorazione. Si nota che l'energia termica costituisce il consumo principale del processo produttivo, in particolare nei giorni di lavorazione l'energia termica consumata è pari a circa 6 volte il consumo elettrico. Questa differenza diminuisce notevolmente nei giorni di sosta tra due periodi di lavorazione necessari per effettuare la manutenzione, perché l'energia termica è molto inferiore nel momento in cui gli impianti che richiedono un largo consumo di vapore non sono in funzione.

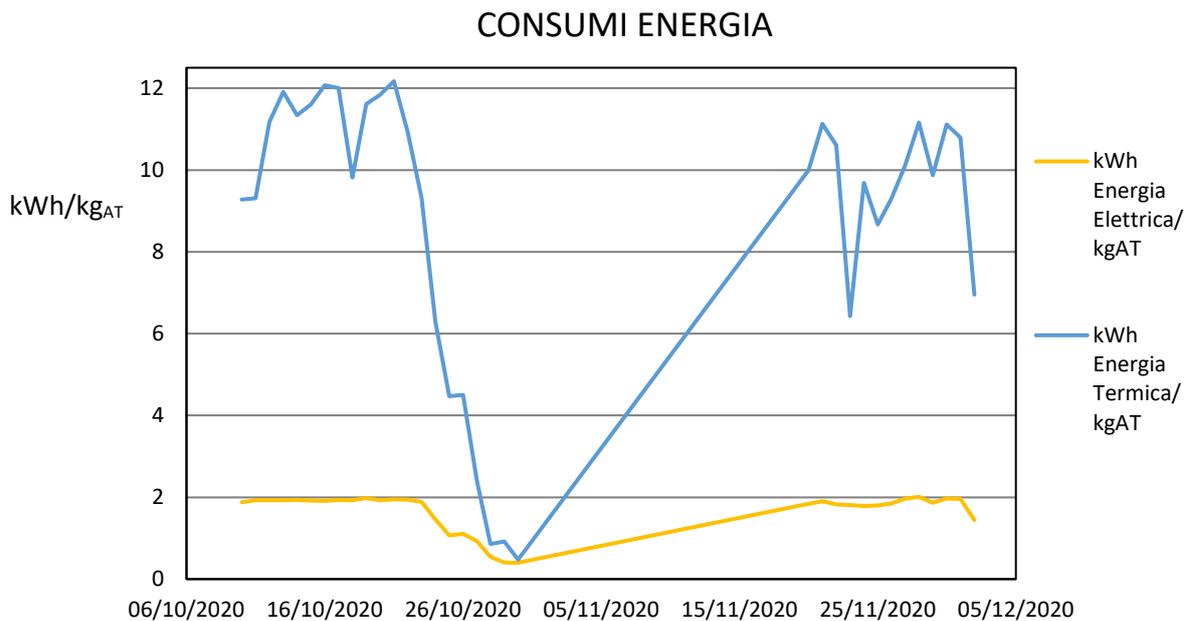


Figura 5.4: Energia elettrica e termica consumata per unità di prodotto

Si considerano infine le perdite di acido tartarico legate alla lavorazione. Queste perdite sono rappresentate da stream in uscita dal processo principale:

- **Borlanda esaurita:** in uscita dalla batteria del tartrato di calcio, la borlanda dopo aver reagito con i sali di calcio per fornire il tartrato di calcio, lascia il processo principale con una bassa concentrazione di acido tartarico. Nonostante ciò, questa è la maggior perdita di prodotto legato alla lavorazione a causa dell'elevata portata volumetrica di questa corrente. Questa perdita viene in parte recuperata poiché la corrente della borlanda esaurita viene inviata in un digestore anaerobico, dove si ottiene Biogas, usato per un recupero interno di energia elettrica e termica.
- **TK29:** nelle prime fasi di lavorazione del grezzo il tartrato viene lavato con acqua, che dopo il lavaggio viene scartata. Il valore della frazione ponderale dell'acido nell'acqua viene controllato quotidianamente per minimizzare questa perdita andando a lavare il filtro a non appena tale concentrazione tende ad aumentare. Grazie a questo monitoraggio la perdita di prodotto in questa fase è minore.
- **Gesso:** il gesso è necessario controllare la separazione che avviene al Filtro B, monitorando la concentrazione di acido tartarico nel gesso. Rispetto al caso del TK29, però, la perdita è maggiore nonostante i numerosi lavaggi eseguiti sul gesso per recuperare l'acido tartarico contenuto in esso.
- **Scarto Acqua Madre Bianche:** nelle fasi finali del ciclo produttivo, nel ciclo del bianco, si ha uno scarto di acqua madre bianca al fine di contenere il livello di inquinanti, difficilmente tracciabili, e ciò comporta anche una perdita di prodotto.

Si riportano quindi in figura 5.6 le quantità calcolate mediante il modello ottenute per le perdite di prodotto rispetto alla produzione giornaliera.

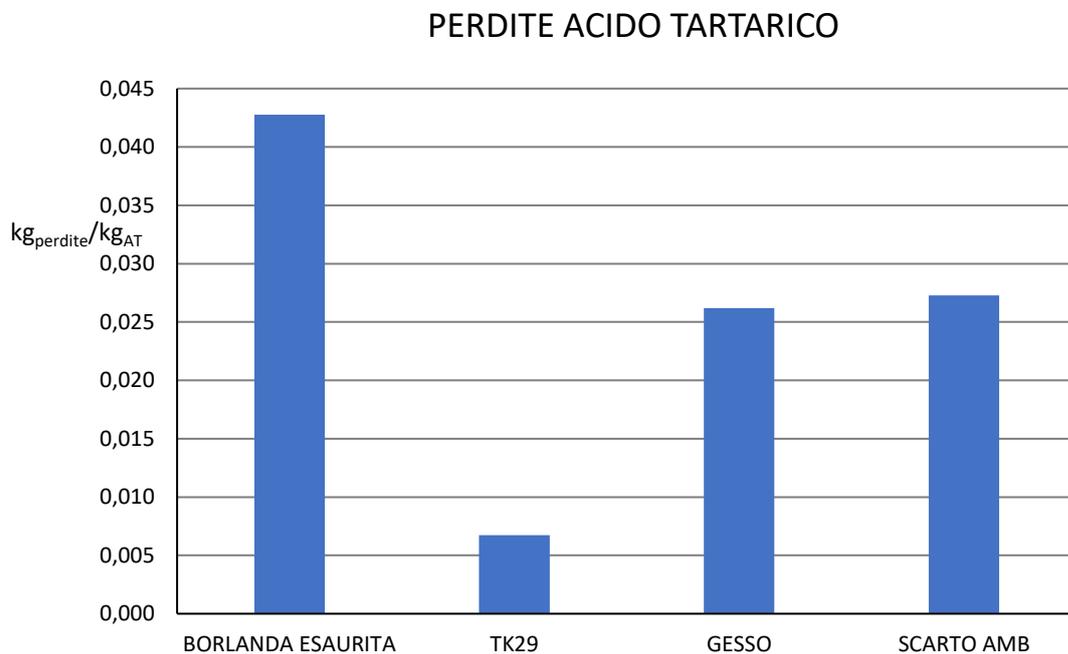


Figura 5.6: Perdite di acido tartarico per unità di prodotto

Conclusioni

In questo lavoro di tesi si ha prima descritto il processo produttivo dell'acido tartarico che avviene nello stabilimento dell'Industria Chimica Valenzana a Borgoricco, mentre in un secondo momento si ha effettuato un'analisi dell'intero processo, andando a quantificare le quantità coinvolte in un giorno di lavorazione, necessarie per la produzione di acido tartarico.

Grazie al lavoro effettuato si ha ottenuto un modello che descrive fedelmente le operazioni che avvengono nello stabilimento. Partendo dai dati disponibili dalle misure raccolte nell'impianto, le varie fasi del processo sono state analizzate tramite bilanci di materia ed energia, ottenendo un modello che rispecchia con un'elevata precisione le grandezze coinvolte nell'impianto.

Il modello ha una triplice utilità per l'azienda ospitante, il primo vantaggio è quello di poter redigere un consuntivo per ogni periodo di lavorazione che confronti i dati ottenuti con il modello teorico sviluppato e i restanti dati consuntivati disponibili solamente a fine lavorazione.

In questo modo la direzione dell'azienda può valutare il rendimento del periodo di lavorazione e stabilire le perdite da magazzino e di lavorazione, oltre al consumo di tutti i Chemicals e di energia coinvolti nel processo. La possibilità di effettuare un consuntivo per ogni periodo di lavorazione permette poi alla direzione di confrontare rapidamente l'andamento delle lavorazioni, comparando inoltre i periodi in cui la distilleria lavora contemporaneamente alla tartarica in confronto a quando la tartarica lavora autonomamente lavorando il tartrato di calcio acquistato da terzi.

Infine, un ultimo beneficio del modello sviluppato in questo lavoro di tesi è rappresentato dalla possibilità di ottenere un bilancio previsionale di quelle che potrebbero essere i dati relativi ai consumi e alle produzioni in base alla feccia e al tartrato acquistato.

Il modello ottenuto risulta quindi essere un valido supporto alla direzione per attività di monitoraggio dello stabilimento e nella progettazione delle future lavorazioni.

Bibliografia e Sitografia

- Don W. Green, Robert H. Perry, “Perry’s Chemical Engineers’s Handbook 8th Edition”
- J. M. Coulson, F. F. Richardson, “Coulson & Richardson’s Chemical Engineering vol.1: Fluid Flow, Heat Transfer and Mass Transfer”
- https://it.wikipedia.org/wiki/Acido_tartarico#:~:text=L'acido%20L%2Dtartarico%20viene,dolci%20e%20per%20il%20pane.
- <https://www.my-personaltrainer.it/benessere/acido-tartarico.html>
- <https://www.icv-spa.com/proprieta-acido-tartarico/>
- <https://www.winepoint.it/blog/acido-tartarico-dove-si-trova-e-come-riconoscerlo>
- <https://www.butac.it/lacido-tartarico-sintetico/>
- <https://www.ideegreen.it/acido-tartarico-98754.html>
- <https://acidoinfo.it/acido-tartarico-scopri-le-sue-proprieta-e-applicazioni/>
- https://www.ansa.it/salutebenessere/notizie/rubriche/alimentazione/2015/05/23/allarme-per-un-additivo-estratto-dal-benzene_e807da09-f32f-44e6-9105-9daa18049265.html