



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

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

(Laurea triennale D.M. 270/04 – indirizzo Processi Industriali)

**BILANCIO DI MATERIA E ENERGIA DELL'IMPIANTO
DI PRODUZIONE DI SOLFATO DI POTASSIO
E ACIDO CLORIDRICO
DELLA MARCHI INDUSTRIALE S.p.a.**

Relatore: Prof. Conte Lino

Tutor Aziendale: Ing . Costantino Mauro

Laureando: Masetto Francesco

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

INDICE

INTRODUZIONE	1
SCOPO DEL LAVORO	2
CAPITOLO 1 - Produzione di solfato di potassio nel mondo	3
1.1 Sali di potassio; forme commerciali e consumi.....	3
1.2 Ripartizione del mercato.....	3
CAPITOLO 2 - Aspetti cinetici e termodinamici del processo di produzione di K_2SO_4	5
CAPITOLO 3 - Descrizione dell'impianto	8
3.1 Aspetti principali dell'impianto.....	8
3.2 La sala quadri.....	8
3.3 Descrizione del processo.....	9
3.3.1 Accumulo e dosatura delle materie prime.....	9
3.3.1.1 Il cloruro di potassio.....	9
3.3.1.2 L'acido solforico.....	9
3.3.2 I forni Zahn.....	10
3.3.2.1 La camera di reazione.....	10
3.3.2.2 La camera di combustione.....	11
3.3.3 Produzione e stoccaggio del solfato di potassio.....	12
3.3.4 Produzione e stoccaggio dell'acido cloridrico.....	13
3.3.5 Abbattimento dei gas esausti.....	16
CAPITOLO 4 - Bilancio di materia dell'impianto	18
4.1 Forno Zahn.....	18

4.2 Neutralizzazione con CaCO_3	20
4.3 Trattamento antipolvere.....	22
4.4 Raffreddamento gas acidi cloridrici.....	23
4.5 Lavaggio gas acidi cloridrici.....	24
4.6 Produzione acido cloridrico.....	25
4.7 Abbattimento gas acidi.....	26
CAPITOLO 5 - Bilancio di energia dell'impianto.....	27
5.1 Camera di reazione.....	27
5.2 Camera di combustione.....	29
5.3 Torri di raffreddamento.....	30
5.4 Scambiatore di calore della torre di lavaggio.....	31
5.5 Raffreddamento torre assorbente.....	32
Conclusioni.....	33
Appendice A.....	34
Appendice B.....	37
Appendice C.....	39
Bibliografia.....	41
Ringraziamenti.....	42

INTRODUZIONE

Lo stabilimento Marchi Industriale S.p.a. di Marano Veneziano (VE) è uno stabilimento chimico, in cui vengono prodotte sostanze e preparati inorganici di base, e più recentemente anche un prodotto organico utilizzato nel settore della detergenza.

Gli impianti di produzione presenti all'interno dello stabilimento di Marano sono i seguenti:

- impianto di produzione di acido solforico, oleum e acido dodecil benzen solfonico
- impianto di produzione di solfato di potassio in polvere ed acido cloridrico in soluzione
- impianto di produzione di policloruro di alluminio al 10%
- impianto di produzione di policloruro di alluminio al 18%

Tra i citati impianti esiste una forte sinergia, in quanto l'acido solforico diviene materia prima per produrre acido cloridrico e quest'ultimo diviene materia prima per produrre il policloruro di alluminio.

Ai fini dell'applicazione del D.Lgs. 334/99 "direttiva Seveso", lo stabilimento rientra nel campo di applicazione degli artt. 6 e 7 per la presenza di oleum e triossido di zolfo (classificati R14) in quantità massima di circa 470 t, superiore al limite previsto per l'applicazione degli artt. 6 e 7 del D.Lgs sopra citato, che risulta pari a 100 t, ed inferiore ai limiti per l'applicazione dell'art. 8 dello stesso D.Lgs. che risulta di 500 t. Ciò comporta l'obbligo di Notifica, l'adozione di un Sistema di Gestione della Sicurezza e l'invio della Scheda informativa per la popolazione.

Nel 2005 Marchi Industriale ha deciso di diversificare le proprie produzioni industriali, per far fronte alla crescente concorrenza da parte di industrie nazionali ed estere sui classici prodotti generati dallo stabilimento, costituiti principalmente da acido solforico, oleum, solfato di potassio, acido cloridrico e policloruro di alluminio, prodotti che soffrono di una lenta ma inesorabile riduzione dei consumi, da parte dell'industria ed agricoltura nazionale a cui sono destinati.

Tale diversificazione ha consentito di ampliare la gamma dei prodotti offerti ai clienti tradizionali, e di raggiungere nuovi clienti, consentendo così di cogliere meglio le opportunità che il mercato offre.

SCOPO DEL LAVORO

Il presente lavoro riguarda l'analisi del processo di produzione di solfato di potassio e acido cloridrico a partire da cloruro di potassio e acido solforico, approfondendo la ricerca eseguendo un bilancio di materia e di energia dell'impianto.

Detta analisi ha come scopo due essenziali obiettivi:

- Avere un quadro generale con dei valori di riferimento che rappresentano una fotografia dello stato del processo, considerando la produzione a regime. Questi valori sono poi utili all'azienda per avere un riscontro di dati sulla produzione, ed inoltre in caso di eventuali richieste d'informazioni su tale impianto, da parte degli organi di controllo, ad esempio l'ARPAV.
- Creare le basi per impostare un'attività a più lungo termine, per costruire un modello di simulazione dell'impianto, con l'obiettivo di eventuali miglioramenti e potenziamenti della produzione. Sostanzialmente questa analisi del processo è l'inizio di un progetto più complesso, in quanto questa tesi servirà poi per realizzare un programma di calcolo che esaminerà ogni sezione dell'impianto, ed in base agli input che si inseriscono (i parametri potranno riguardare portate di reagenti o prodotti, caratteristiche chimico-fisiche, condizioni di temperatura e pressione, pH, ecc.), il programma darà una serie di output mostrando la risposta più ottimale.

CAPITOLO 1

PRODUZIONE DI SOLFATO DI POTASSIO NEL MONDO

1.1 SALI DI POTASSIO; FORME COMMERCIALI E CONSUMI

La produzione di potassio mondiale è circa 24 milioni t/anno, espresso come K_2O . Negli U.S.A., per esempio, il 90% è destinato alla produzione di fertilizzanti per uso agricolo (KCl , K_2SO_4), mentre il restante 10% alla produzione di saponi, medicinali, alimenti, polimeri. Le principali sorgenti commerciali del potassio sono rappresentate da quattro minerali, tabella 1.1. Sono sempre accompagnati da altri elementi, di cui il principale è il cloruro di sodio e, in misura minore, solfati complessi di potassio, magnesio e solfato di calcio. Tra i composti insolubili, presenti come inquinanti, il principale è la silice. [1]

Tabella 1.1 Minerali del potassio di interesse commerciale

Minerali	Formula	K%	K_2O %
Sylvite	KCl	52,44	63,17
Carnallite	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	14,07	16,95
Kainite	$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 2,7H_2O$	16,00	19,27
Langbeinite	$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$	18,84	22,69

Circa il 98% del potassio recuperato da minerali o salamoie naturali è ottenuto come KCl . Il restante 2% è ottenuto come solfato di potassio associato a solfato di magnesio. Il tenore minimo di K_2O per il cloruro di potassio commerciale è il 60%.

1.2 RIPARTIZIONE DEL MERCATO

Quasi tutto il K_2SO_4 prodotto è destinato all'uso come fertilizzante agricolo. Nel campo del potassio agricolo il mercato è basato per circa il 95% su KCl e per il resto da K_2SO_4 .

Il K_2SO_4 tuttavia, pur essendo una sorgente minore di potassio, trova impiego in culture sensibili allo ione cloruro e in particolari situazioni in cui il terreno è già molto ricco di Cl^- , come in alcune zone aride dove si utilizza acqua salina per l'irrigazione. Il bacino del Mediterraneo, zona i cui terreni hanno una elevata salinità naturale, assorbe circa $\frac{1}{4}$ dei consumi del K_2SO_4 . La domanda primaria di K_2SO_4 al mondo viene dalla coltura del tabacco; per il resto il K_2SO_4 è impiegato nelle coltivazioni di verdura, patate, fiori, alberi da frutto, agrumi, viti, ecc.

Negli ultimi anni il consumo di solfato di potassio (espresso in K_2O) è andato sempre aumentando (+2% all'anno), con un incremento medio nei consumi di +0,6% all'anno nei paesi sviluppati e, soprattutto, un incremento di +5,5% all'anno nei paesi in via di sviluppo. Tra questi, due sono le aree in cui i consumi sono maggiori: Cina e Nord Africa/Medio Oriente. In Cina il K_2SO_4 è impiegato nella coltivazione del tabacco, mentre il Nord Africa e Medio Oriente lo utilizzano a causa dell'alta salinità del suolo. Complessivamente i paesi in via di sviluppo assorbono circa il 33% del mercato mondiale del K_2SO_4 , di cui, la maggior parte, è importato dai paesi sviluppati. In Tabella 1.2 è riportata la ripartizione dei consumi di K_2SO_4 per aree geografiche, rispetto ad una produzione mondiale di 1,4 milioni di tonnellate all'anno, espressi in K_2O . [1]

Tabella 1.2 Ripartizione dei consumi di K_2SO_4 per aree geografiche.

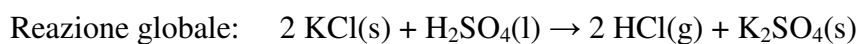
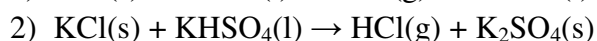
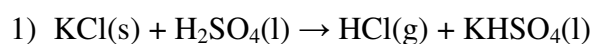
Area	Consumi % rispetto alla produzione mondiale
Europa occidentale	39%
Nord America	10%
Giappone, Sud Africa, Oceania	14%
Totale paesi sviluppati	63%
Africa e Medio Oriente	12,5%
Cina	10,5%
Resto dell'Asia	6,8%
America Latina	7,2%
Totale paesi in via di sviluppo	37%

CAPITOLO 2

ASPETTI CINETICI E TERMODINAMICI DEL PROCESSO DI PRODUZIONE DI K_2SO_4

Il processo di produzione del solfato di potassio preso in esame, prevede la reazione diretta tra cloruro di potassio e acido solforico concentrato. Dalla reazione si ottiene come sottoprodotto acido cloridrico gassoso.

La produzione del solfato di potassio avviene in due reazioni successive:



In tabella 2.1 sono riportate le caratteristiche chimico-fisiche dei sali di potassio. [2]

Tabella 2.1 Caratteristiche chimico-fisiche dei sali di potassio

	Peso molecolare [g/mol]	Densità del solido [g/cm ³]	Calore specifico [cal/g·°C]	Temperatura di fusione [°C]
KCl	74,56	2,0	0,16	770
K ₂ SO ₄	174,2	2,6	0.20	1069
KHSO ₄	136,2	2,3	-	216

In tabella 2.2 sono riportate le grandezze termodinamiche relative alle reazioni prima citate. [2]

Tabella 2.2 Grandezze termodinamiche a 25°C delle reazioni di formazione di K_2SO_4

	ΔH_r° [kcal/mol]	ΔS_r° [kcal/K·mol]	ΔG_r° [kcal/mol]
Reazione (1)	-0,52	+19,76	-6,51
Reazione (2)	+16,18	+34,86	+5,79
Reazione globale	+15,66	+54,63	-0,72

Come si può notare, la prima reazione è leggermente esotermica, mentre la seconda è endotermica. Nel complesso però la reazione è endotermica.

Nelle figure 2.1, 2.2, 2.3 si riporta come varia il ΔG°_r in funzione della temperatura. [2]

Figura 2.1

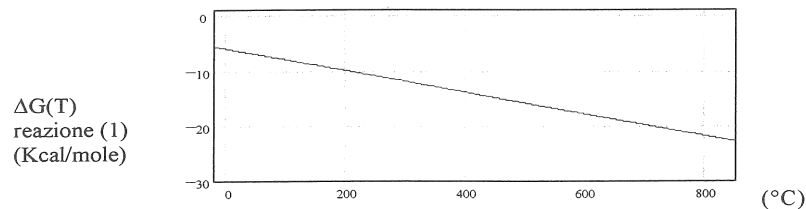


Figura 2.2

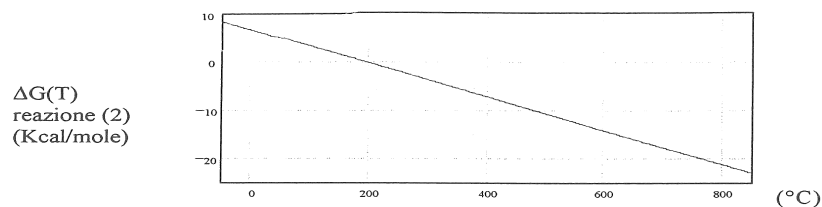
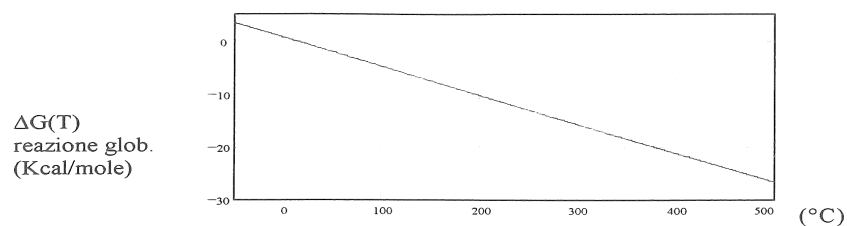


Figura 2.3



Si osserva che mentre la prima reazione è termodinamicamente favorita anche a temperatura ambiente, la seconda necessita di temperature superiori a 200°C.

Infine, è riportato l'andamento della costante di equilibrio (K_{eq}) in funzione della temperatura, figure 2.4, 2.5, 2.6, precisando che la costante è definita in funzione delle pressioni dei prodotti e dei reagenti espresse in atmosfere, e quando $K_{eq} \geq 1$, allora la reazione è termodinamicamente favorita. [2]

Figura 2.4

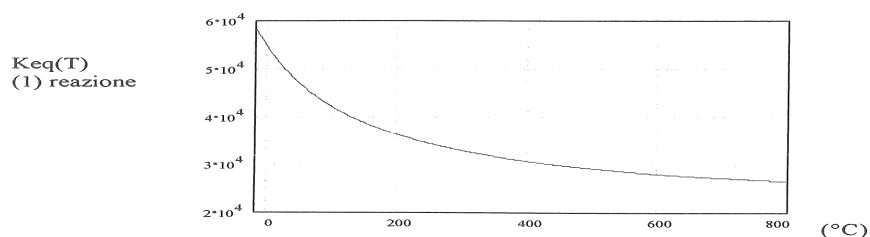


Figura 2.5

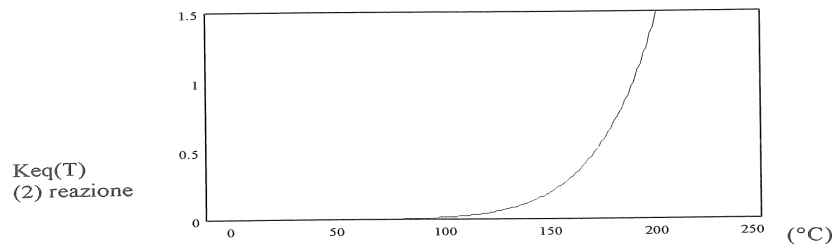
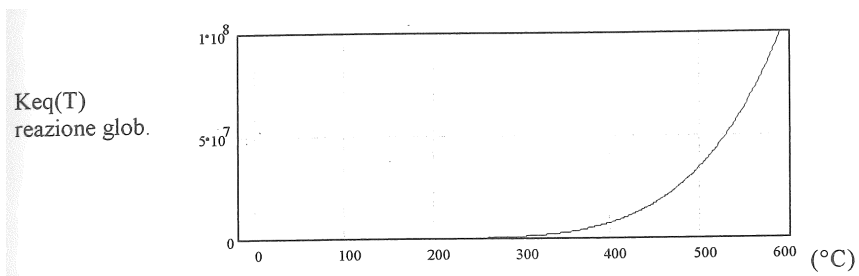


Figura 2.6



Per quanto riguarda la prima reazione, si osserva che K_{eq} non cambia molto con la temperatura, al contrario della seconda che vi dipende fortemente.

Le condizioni di processo devono essere tali, quindi, da garantire $K_{eq} \geq 1$ anche per la seconda reazione. La temperatura minima necessaria è intorno a 200 °C, ma come vedremo, le temperature nel reattore sono molto più alte, per cercare di massimizzare la trasformazione del reagente in prodotto.

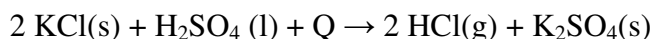
CAPITOLO 3

DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO

3.1 ASPETTI PRINCIPALI DELL'IMPIANTO

L'impianto di produzione del solfato di potassio (denominato S.K.) era stato concepito inizialmente per produrre solfato di sodio e acido cloridrico in soluzione acquosa, ed è stato convertito nel 1991, a seguito di varie modifiche, alla produzione di solfato di potassio.

Come detto, alla base del processo vi è la seguente reazione endotermica:



La reazione è fatta avvenire in due forni a muffola, che operano in parallelo. Le materie prime vengono dosate e introdotte in ciascun forno e, il calore di reazione viene fornito arroventandone la volta, utilizzando il calore prodotto da dei bruciatori a metano.

Il solfato di potassio grezzo viene poi raffreddato in due tamburi incamiciati, posti al di sotto di ciascun forno, e prima di essere vagliato, macinato e trasportato pneumaticamente ad un monte di stoccaggio, viene eventualmente neutralizzato con carbonato di calcio.

I gas cloridrici formati durante la reazione, subiscono un raffreddamento passando attraverso due torri refrigeranti poste in parallelo, quindi lavati e assorbiti in acqua all'interno di una torre. Da questa colonna assorbente esce acido cloridrico in soluzione che viene stoccato in serbatoi, dopo essere stato decolorato attraverso un filtro di resine a scambio ionico.

3.2 LA SALA QUADRI

Nell'impianto S.K. non è presente alcuna strumentazione automatica, ma tutti gli interventi devono essere condotti dagli operatori, i quali controllano l'andamento dei forni sia seguendo i valori termodinamici di processo (temperatura, pressione), sia effettuando analisi chimiche dei prodotti. I valori di temperatura vengono letti in cabina dagli operatori sui quadri, da dove è anche possibile effettuare l'accensione/spengimento delle varie apparecchiature.

Manometri e deprimometri, collocati in prossimità dei forni, forniscono i valori di pressione e depressione. Mentre per rilevare le temperature nei vari punti dell'impianto, si utilizzano delle termocoppie nei forni e nel percorso di scarico dei gas combusti, e delle termoresistenze nel processo di produzione di acido cloridrico, in quanto si hanno temperature molto più basse. Completano la strumentazione i consueti dispositivi per il controllo di flussi e livelli.

3.3 DESCRIZIONE DEL PROCESSO

Il processo è suddiviso secondo le seguenti fasi:

- 1) Accumulo e dosatura delle materie prime
- 2) I forni Zahn
- 3) Produzione e stoccaggio del solfato di potassio
- 4) Produzione e stoccaggio dell'acido cloridrico
- 5) Abbattimento dei gas esausti

3.3.1 ACCUMULO E DOSATURA DELLE MATERIE PRIME

3.3.1.1 IL CLORURO DI POTASSIO

Il cloruro di potassio è stoccato a monte sotto un capannone. Da qui viene caricato con pala meccanica in una tramoggia, appoggiata sopra un nastro a tapparelle, il quale invia il sale in un vagliatore che scarta il materiale grossolano. Il sale vagliato viene immesso in un condotto, dove con aria compressa viene inviato alle tramogge al terzo piano dell'impianto S.K., che hanno la funzione di accumulo del materiale da inviare ai forni. L'alimentazione del sale ai forni avviene in modo continuo, ad opera di coclee che ne regolano la portata, posizionate sotto le tramogge.

3.3.1.2 L'ACIDO SOLFORICO

L'acido solforico è stoccato in un serbatoio all'esterno del reparto S.K., e viene inviato tramite l'impiego di una pompa centrifuga, ad un serbatoio in quota. Tale tino alimenta i forni, l'acido scende per caduta attraverso una tubazione in acciaio, il cui flusso è regolato da un misuratore di portata.

3.3.2 I FORNI ZAHN

3.3.2.1 LA CAMERA DI REAZIONE

La reazione chimica descritta prima avviene con le stesse modalità in ciascuno dei due forni a muffola, detti anche “forni Zahn” dal nome del costruttore (ZAHN & Co GMBH). La distribuzione dei reagenti all'interno della camera di reazione avviene mediante una campana distributrice per il sale, e tramite un colatore per l'acido che, alimentati dai rispettivi tubi, sono sovrapposti e solidali ai quattro bracci dell'agitatore. Ai bracci sono montati dei denti in carburo di silicio, ed un braccio ha applicato un raschietto in metallo montato all'estremità, che serve a tenere pulite le pareti del forno.

Le materie prime e i prodotti di reazione formano all'interno del forno un letto, e l'agitatore ne garantisce il rimescolamento continuo, facendo in modo che il sale prodotto si sposti dal centro verso la periferia fino ai due scarichi, e scenda poi nei due tamburi refrigeranti. Le temperature raggiunte all'interno dalla camera di reazione sono di circa 550°C. Il tempo di permanenza dei reagenti all'interno dell'ambiente di reazione è in funzione della quantità di sale immesso, solitamente comunque il tempo di permanenza dei reagenti all'interno dei forni a regime standard è di circa sei ore. La conversione delle materie prime nei prodotti è minima al centro del forno e massima verso gli scarichi. Per quanto riguarda la produzione di gas ricco in HCl, che si forma durante la reazione chimica, si ha una opportuna aspirazione creata da un ventilatore, che invia i gas acidi nelle torri refrigeranti, di lavaggio e nella torre assorbente.

In figura 3.1 è riportato lo schema del del forno Zahn.

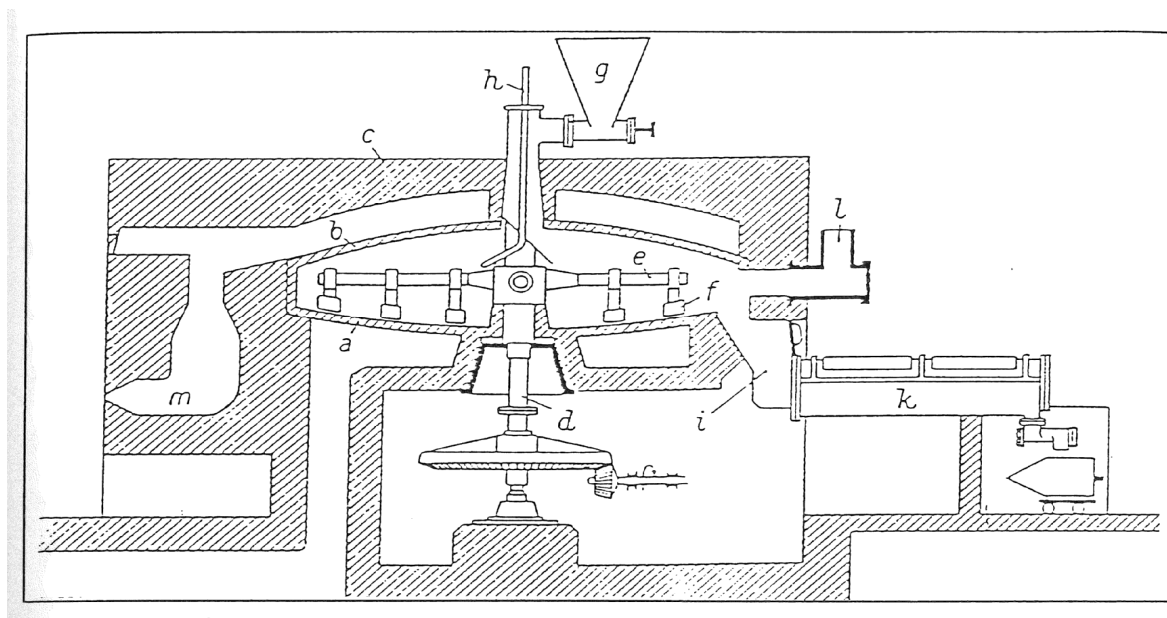


Figura 3.1 Schema del forno Zahn. Leggenda: a) base della camera di reazione; b) volta in carburo di silicio; c) materiale refrattario per isolamento; d) asse rotante; e) bracci; f) denti; g) tramoggia del sale; h) tubazione H_2SO_4 ; i) uscita K_2SO_4 ; k) tamburo rotante; l) uscita HCl; m) uscita gas combustibili.

3.3.2.2 LA CAMERA DI COMBUSTIONE

Il calore necessario alla reazione chimica viene fornito dalla combustione di metano e trasmesso per irraggiamento dalla camera di combustione all'ambiente di reazione. Le temperature raggiunte dalla fiamma possono arrivare anche oltre 1100°C.

L'aria comburente viene fornita ai bruciatori da un ventilatore con presa in atmosfera, mentre il metano viene filtrato e quindi ridotto di pressione da una valvola riduttrice. Per evitare il precoce deterioramento della muffola per ossidazione, l'aria comburente deve essere in minimo eccesso rispetto al metano: a tale scopo, durante il normale esercizio, si tiene controllato il contenuto di ossigeno nei gas combusti (max 1% di ossigeno in eccesso).

I due forni presenti nell'impianto hanno entrambi un perimetro pressoché circolare con un diametro di circa 6 m, ma hanno una struttura diversa della camera di combustione. Il primo è dotato di dodici bruciatori, disposti in posizione radiale lungo il perimetro esterno della camera di combustione, i gas combusti si propagano dall'esterno al centro della camera e poi si raccolgono in un condotto che li invia in uno scambiatore a fascio tubiero, per essere raffreddati con aria, in modo da portarli ad una temperatura tale di poterli scaricare all'atmosfera. Il secondo forno invece, è caratterizzato da due bruciatori disposti su uno stesso lato, e i gas combusti seguono un percorso guidato da delle barriere, applicate all'interno della camera. Prima lambiscono la parte esterna del cielo della muffola, e poi si riuniscono per tornare verso il centro e fuoriuscire da una tubazione collocata tra i due bruciatori. I fumi poi raggiungono uno scambiatore gas combusti - aria, formato però da un doppio tubo.

I gas combusti escono dalla camera di reazione ad 800°C, e dopo lo scambio di calore si riesce a portarli a 300°C. Il tiraggio dei fumi è forzato da due ventilatori, uno per ogni forno, e dopo il raffreddamento i gas vengono convogliati nello stesso camino per essere scaricati all'atmosfera a 200 - 250°C. All'interno degli scambiatori circola aria di raffreddamento, che viene spinta da un ventilatore. Di norma la pressione nella camera di combustione deve essere superiore alla pressione nella camera di reazione, per evitare che i gas di HCl possano trafilare attraverso le fughe della muratura della muffola, e uscire con i gas combusti attraverso il camino.

3.3.3 PRODUZIONE E STOCCAGGIO DEL SOLFATO DI POTASSIO

Il solfato uscente dal forno viene raffreddato all'interno di due tamburi refrigeranti. Lo scopo è di abbassarne la temperatura, portandolo a una temperatura di circa 150°C, per non danneggiare gli organi meccanici con cui il prodotto viene a contatto nei trattamenti successivi. Il solfato di potassio avanza all'interno del tamburo grazie a dei vomeri collegati ad un asse, il quale ruota su sé stesso ed è messo in moto da un motore elettrico. Il tamburo è costituito da una camicia esterna in cui viene fatta scorrere acqua di raffreddamento, necessaria per lo scambio termico. All'uscita di ogni tamburo è posizionata una coclea, che ha funzione di spingere avanti il prodotto ed evitare accumuli.

All'uscita dalle coclee, il solfato cade su un nastro trasportatore, sul quale, eventualmente, viene dosata un'opportuna quantità di carbonato di calcio. Il carbonato serve per neutralizzare l'acido solforico non reagito, ancora contenuto nel solfato di potassio. La dosatura avviene tramite un microdosatore, il quale è collegato ad una coclea, che estrae il carbonato da un silos. Il nastro trasportatore scorre all'interno di un tunnel, per impedire che le esalazioni di gas provenienti dall'evaporazione di HCl presente nel solfato, non vadano a scaricarsi direttamente in reparto. A tale scopo il tunnel è tenuto in leggera aspirazione da un ventilatore.

Il solfato trasportato dal nastro, giunge a un sollevatore a tazze, che lo scarica all'interno di un silos di accumulo, da dove viene prelevato per mezzo di una coclea.

Infine il tutto viene setacciato da un vibrovaglio a due reti, ottenendo così un prodotto molto fine. Il prodotto che invece viene trattenuto dalle reti, viene inviato ad un mulino in cui viene macinato e poi convogliato col prodotto vagliato.

Il trasporto del prodotto fino al capannone di stoccaggio, viene realizzato attraverso l'impiego di un condotto ad aria compressa.

Il prodotto viene così trasportato dall'impianto S.K. al capannone di stoccaggio, e prima di essere scaricato, passa attraverso un ciclone che separa il solfato dalla corrente d'aria.

Per ridurre la polvere che si genera durante lo scarico, la cima del monte è tenuta sotto una cappa, la cui altezza è regolabile da un sensore di livello, questo dispositivo fa alzare la cappa in base all'accumulo di solfato di potassio.

Periodicamente, quando il monte raggiunge una certa altezza, il materiale viene spostato con l'impiego di una ruspa. Tale prodotto è detto solfato idrosolubile.

In realtà il K_2SO_4 che generalmente viene venduto, subisce una lavorazione ulteriore; nell'ultima fase, prima di essere scaricato nel capannone di stoccaggio, gli si va a miscelare una certa quantità di melassa in modo da renderlo meno polverulento, e tale prodotto viene chiamato solfato standard.

3.3.4 PRODUZIONE E STOCCAGGIO DELL'ACIDO CLORIDRICO

Il gas sviluppato dalla reazione viene convogliato dal forno all'interno di due tubi. I tubi alimentano due torri refrigeranti in grafite a fascio tubiero, in esse i gas cloridrici passano all'interno dei tubi e subiscono un brusco raffreddamento, mentre all'esterno circola acqua demineralizzata.

I gas entrano nelle torri ad una temperatura superiore ai 300°C, ed escono raffreddati a circa 50°C. Sotto le torri di raffreddamento è collegata una tubazione che drena le condense trasportate dai gas e le scarica in un tino apposito, detto appunto “ tino delle condense ”.

All'uscita delle colonne refrigeranti, i gas vengono convogliati, attraverso un collettore, all'ingresso della torre di lavaggio dove condensano le impurità contenute nei gas (“peci” e solfati), e si ha un ulteriore raffreddamento dei gas. Per il lavaggio si utilizza dell'acido cloridrico prodotto dallo stesso impianto, l'acido poi esce dal fondo della torre e ricade nel tino da cui era stato prelevato, utilizzando così l'acido in riciclo. Periodicamente (una volta al giorno) l'acido di lavaggio viene spurgato e inviato al tino delle condense, e il tino per il lavaggio viene riempito con dell'acido nuovo.

Il gas acido purificato esce invece dall'alto della torre di lavaggio a 30°C.

In figura 3.2 è riportato lo schema della torre di lavaggio.

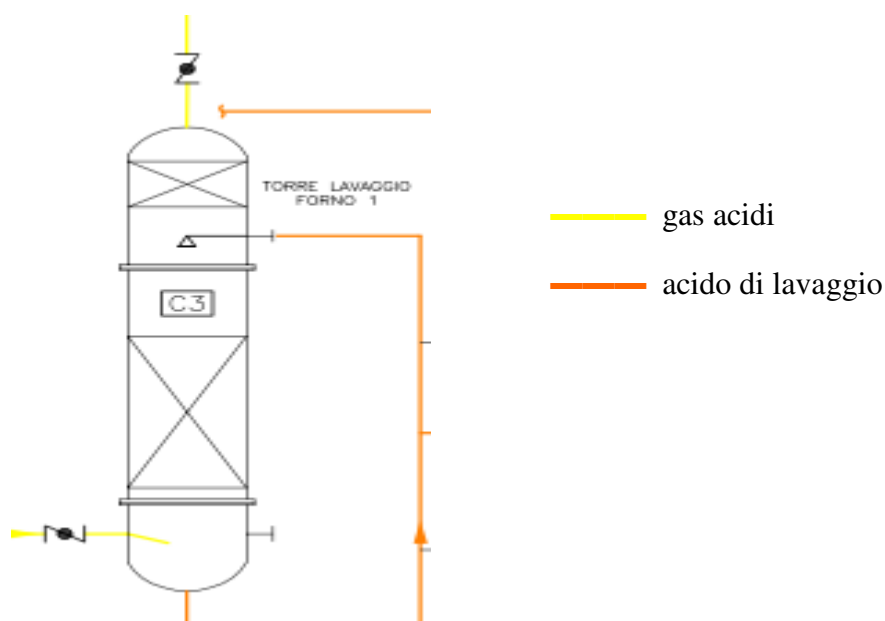


Figura 3.2 Schema di una torre di lavaggio.

I gas contenenti HCl passano quindi alla sezione di assorbimento.

La torre assorbente, costruita in grafite, è costituita da due colonne collegate da due tubazioni denominate “by-pass dell'acido” e “by-pass del gas”. La prima, collocata in posizione inferiore, è costituita da un fascio tubiero, ed esternamente ai tubi scorre acqua demineralizzata, per asportare il calore di diluizione che si sviluppa durante l'assorbimento; la seconda, collocata in posizione

superiore, è costituita da sezioni a corpi di riempimento (anelli Raschig).

Il gas ricco in HCl entra in testa al tratto inferiore della colonna e si impoverisce di acido cloridrico, cedendolo all'acqua acida che scende attraverso il "by-pass-acido". I flussi gas/acqua acida sono in equicorrente nel fascio tubiero. Poi il gas impoverito esce dalla base della colonna inferiore e sale attraverso il "by-pass del gas" alla base della colonna sovrastante, dove si completa l'assorbimento dell'HCl con acqua acida che entra a metà tratto e acqua demineralizzata che entra in testa, qui i flussi gas/acqua acida sono in controcorrente, ed infine i gas escono dalla sommità della torre quasi esausti. L'acqua acida, prodotta in questa sezione, giunge alla sommità della colonna inferiore attraverso il by-pass dell'acido.

I gas acidi non assorbiti escono dalla testa della colonna a circa 50°C, ricordando che i gas aumentano di temperatura, essendo l'assorbimento una reazione esotermica.

In figura 3.3 è riportato lo schema della torre assorbente.

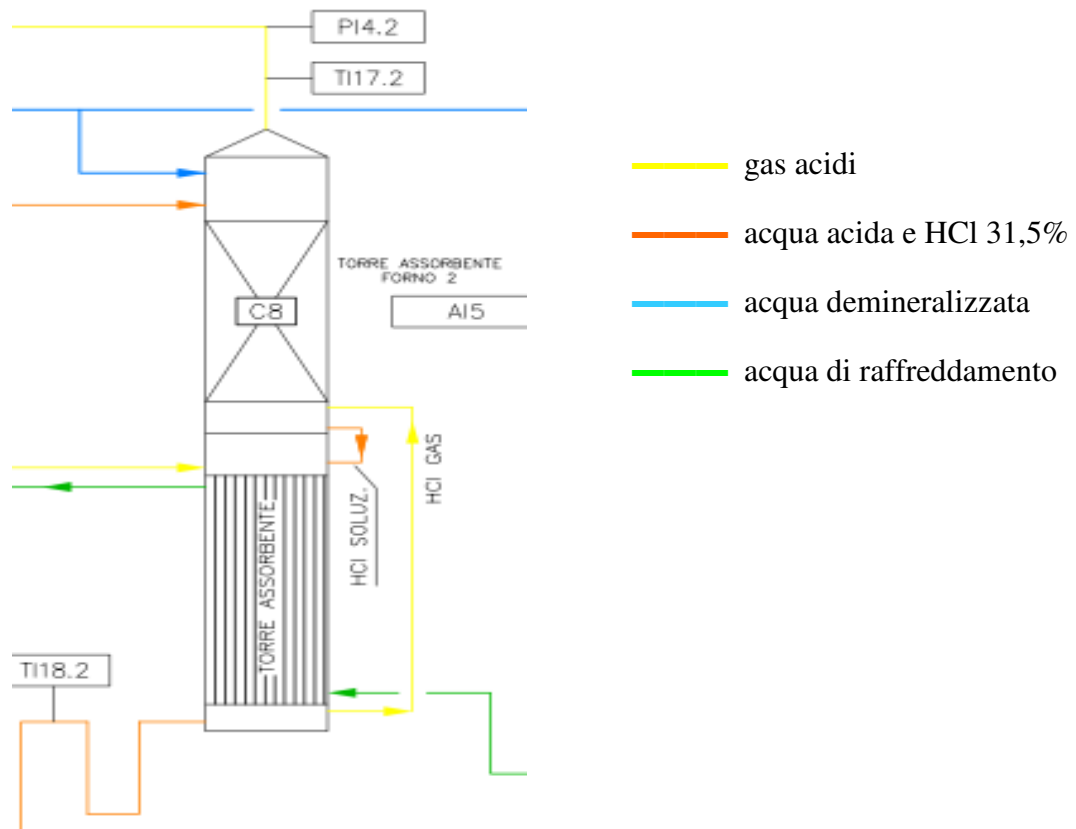


Figura 3.3 Schema della torre assorbente.

L'acido prodotto da entrambi le torri assorbenti, esce per gravità dalla base della sezione inferiore e si accumula all'interno di un tino apposito. Questo è provvisto di una pompa che preleva l'acido dal tino e lo invia o allo stoccaggio o alla sezione di decolorazione. Il livello del tino è mantenuto costante da un misuratore di livello, che regola una valvola pneumatica in mandata della pompa. Il controllo sul titolo dell'acido prodotto viene realizzato regolarmente attraverso la misura di

densità e temperatura. Una curva di densità in funzione della temperatura consente di risalire alla concentrazione dell'acido cloridrico prodotto nell'istante della misura.

Quotidianamente vengono anche fatti prelievi distinti di condense e di acido, che vengono inviati al laboratorio dello stabilimento, per verificare i titoli attraverso analisi acidometrica.

Poiché l'acido in uscita dalle torri assorbenti contiene percentuali apprezzabili di ioni Ferro, risulta di conseguenza di color giallo e necessita di un trattamento di decolorazione per soddisfare le esigenze commerciali. Per eliminare la colorazione viene aggiunto del carboidrazide nel tino dell'acqua acida. La quantità introdotta è tale da ridurre il ferro trivalente a ferro bivalente incolore. Tuttavia tale elemento deve essere eliminato, in quanto esponendo l'acido alla luce solare, dopo un po' di tempo potrebbe ridiventare trivalente, colorando nuovamente l'acido. L'acido cloridrico proveniente dal tino di produzione viene fatto passare attraverso un filtro di resine a scambio ionico, che trattengono il ferro bivalente.

L'acido decolorato si accumula per caduta in un tino, il quale è automaticamente vuotato da una pompa che manda l'acido allo stoccaggio finale, quando il livello supera un certo valore. Il filtro può essere by-passato quando necessita di manutenzione o durante le rigenerazioni, e l'acido non-decolorato viene accumulato in un altro serbatoio, per isolarlo da quello vendibile. Questo acido non decolorato lo si impiega nei reparti per la produzione di policloruro di alluminio, una sostanza che serve per la depurazione delle acque reflue e che l'azienda Marchi produce in un altro impianto.

3.3.5 ABBATTIMENTO DEI GAS ESAUSTI

I gas impoveriti escono dalla torre assorbente, aspirati da un ventilatore ed entrano nella torre di primo abbattimento.

Queste torri denominate “torri acide” sono in vetroresina e contengono materiale di riempimento.

In esse circola acqua acida, che abbatte l'acido cloridrico in fase gas ancora presente.

L'acqua acida si accumula per caduta nel “tino dell'acqua acida”, e la si ricicla nelle sommità delle torri. Poiché parte dell'acqua acida viene anche consumata dalle torri assorbenti, è necessario inviare in testa alla torre una quantità equivalente di acqua demineralizzata.

Periodicamente comunque la torre viene svuotata e rinnovato il contenuto di soluzione di ricircolo.

In figura 3.4 è riportato lo schema della torre acida.

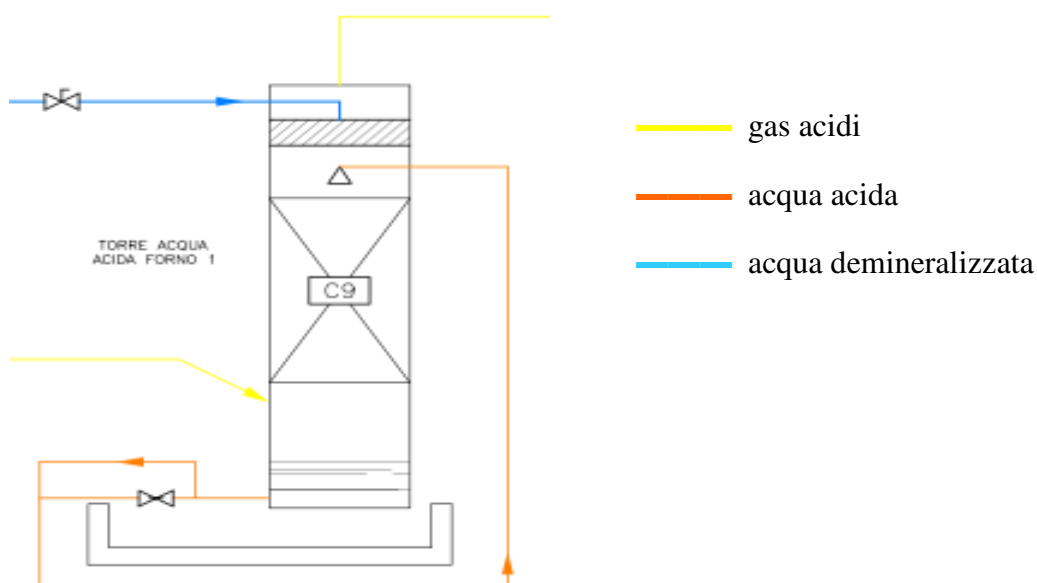


Figura 3.4 Schema della torre acida.

I gas esausti in uscita dalle torri acide, vengono convogliati all'interno di una torre per un secondo abbattimento. Anche questa è in vetroresina con corpi di riempimento ed è denominata “torre basica” o “torre finale”. Questa è alimentata con acqua basica che si accumula in un tino collocato in posizione sottostante, da cui una pompa la rilancia nella torre.

Il valore di basicità all'interno del tino di accumulo viene mantenuto costante da un pHmetro, che comanda un' elettrovalvola che immette la soda caustica diluita al 25%, contenuta in un tino ad una quota superiore, sino al ripristino delle condizioni di pH.

In figura 3.5 è riportato lo schema della torre ad assorbimento basico.

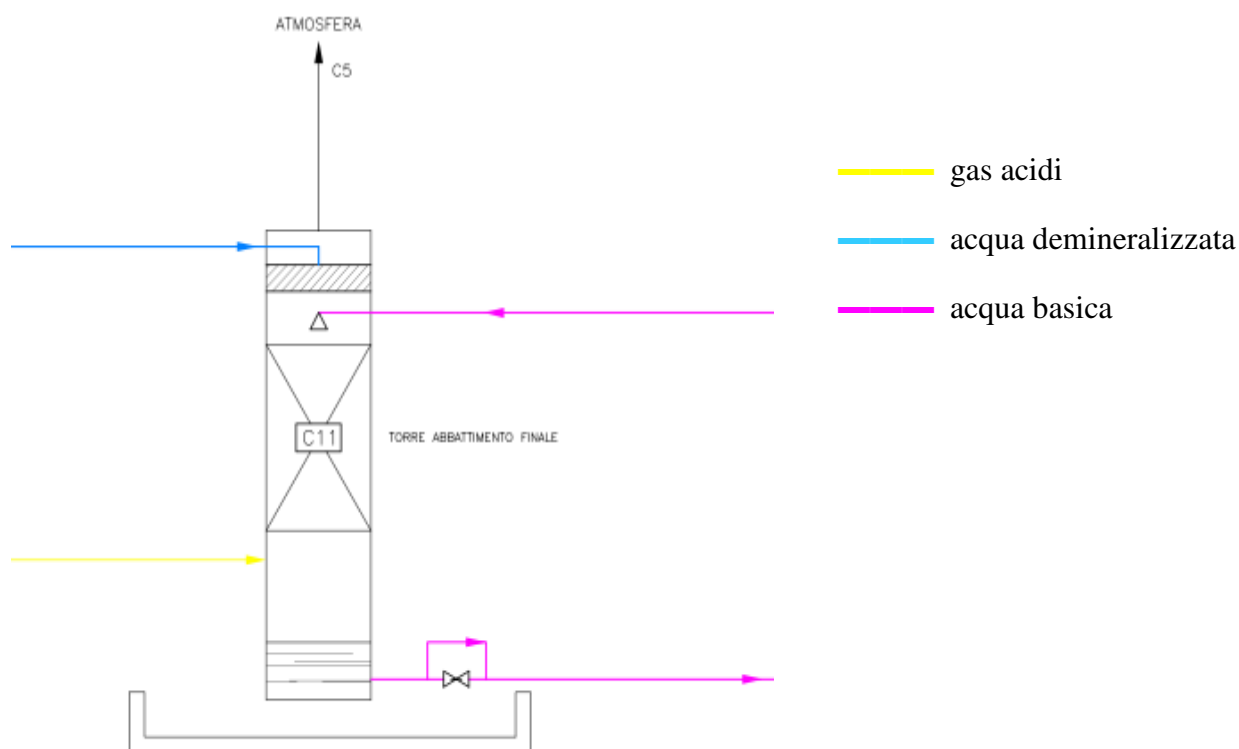


Figura 3.5 Schema della torre basica.

Per evitare fughe di gas cloridrici durante il normale esercizio, è previsto un sistema di aspirazione che convoglia i vapori ad un'altra torre di abbattimento apposita per questi gas cloridrici, i quali provengono da:

- 1) presa campioni acido cloridrico;
- 2) nastro di trasporto solfato di potassio grezzo;
- 3) portine di ispezione forni a muffola.

Anche questa è in vetroresina con corpi di riempimento ed è denominata “torre abbattimento fumi porte” e vi ricircola una soluzione basica.

La soluzione basica viene rilanciata da una pompa posta alla base della colonna e il pH della stessa viene controllato e regolato automaticamente da un pHmetro, il quale controlla l'avvio e l'arresto di una pompa che preleva la soda dal serbatoio di reparto.

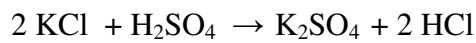
Periodicamente la torre viene svuotata e rinnovato il contenuto di soluzione di ricircolo.

CAPITOLO 4

BILANCIO DI MATERIA DELL'IMPIANTO

4.1 FORNO ZAHN

I forni Zahn sono il cuore dell'impianto S.K.; al loro interno avviene la reazione:



Per eseguire questo bilancio di massa, si dispone dei dati riportati nella figura 4.1.

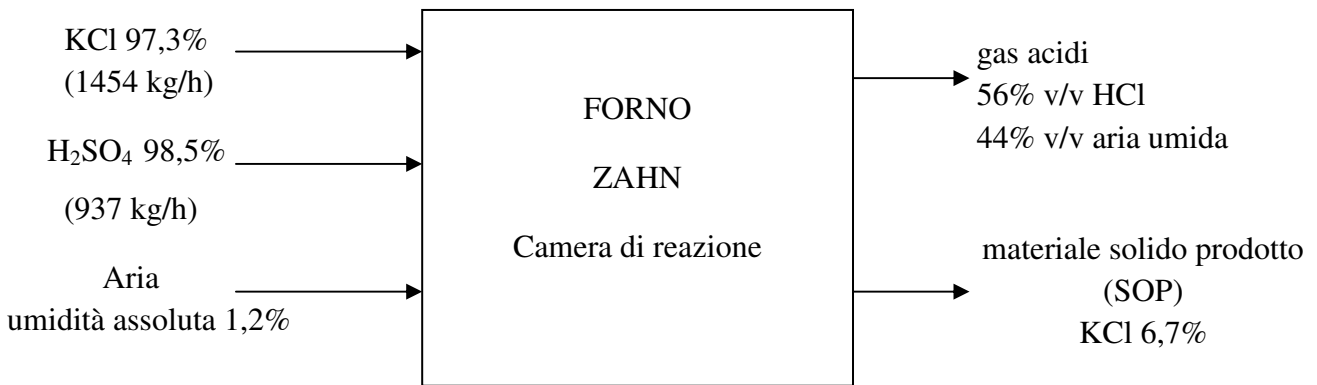


Figura 4.1

Per determinare la soluzione di tale bilancio, si risolve il seguente sistema:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{m}_{\text{SOP}} = \dot{m}_{\text{K}_2\text{SO}_4} + \dot{m}_{\text{KCl}(\text{out})} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{out})} + \dot{m}_{\text{impurezze}} \\ \dot{m}_{\text{KCl}(\text{out})} = 0,0671 \cdot \dot{m}_{\text{SOP}} \\ \dot{m}_{\text{K}_2\text{SO}_4} = (\dot{m}_{\text{KCl}(\text{in})} - \dot{m}_{\text{KCl}(\text{out})}) \cdot \text{PM}_{\text{K}_2\text{SO}_4} / (\text{PM}_{\text{KCl}} \cdot 2) \\ \dot{m}_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{out})} = \dot{m}_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{in})} - \dot{m}_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{reagito})} \\ \dot{m}_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{reagito})} = \dot{m}_{\text{K}_2\text{SO}_4} \cdot \text{PM}_{\text{H}_2\text{SO}_4} / \text{PM}_{\text{K}_2\text{SO}_4} \end{array} \right.$$

Dalla soluzione del sistema si ricavano le seguenti quantità in entrata ed in uscita dall'impianto:

INGRESSO

Sale = 1454 kg/h

- KCl = 1415 kg/h
- Impurezze = 39 kg/h

Acido solforico al 98,5% = 937 kg/h = 512 l/h

- H₂SO₄ = 923 kg/h
- H₂O = 14 kg/h

Aria (umidità 1,2%) = 369 kg/h = 289 Nm³/h

- Aria secca = 365 kg/h = 284 Nm³/h
- H₂O = 4 kg/h = 5 Nm³/h

USCITA

SOP (materiale solido prodotto) = 1742 kg/h

- K₂SO₄ = 1517 kg/h
- KCl = 117 kg/h
- H₂SO₄ = 69 kg/h
- Impurezze = 39 kg/h
- Titolo K₂O = 51,3%

Gas acidi = 1018 kg/h

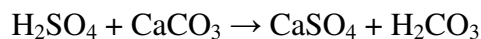
- HCl = 635 kg/h
- H₂O = 18 kg/h
- Aria secca = 365 kg/h

4.2 NEUTRALIZZAZIONE CON CaCO₃

Il solfato di potassio prodotto dai forni Zahn, presenta sempre la caratteristica di avere un pH acido, a causa dell'acido solforico che non ha reagito completamente.

Affinché il solfato di potassio possa essere usato come fertilizzante è necessario che subisca un processo di neutralizzazione con carbonato di calcio.

La reazione che avviene in questo processo è :



L'acido carbonico che si forma nella reazione, in realtà si decompone subito in acqua e anidride carbonica.

L'acqua se ne va via come vapore, visto che in questa fase del processo il solfato di potassio si trova ad una temperatura di circa 150 °C.

Per questo bilancio di massa si dispone dei dati in figura 4.2.

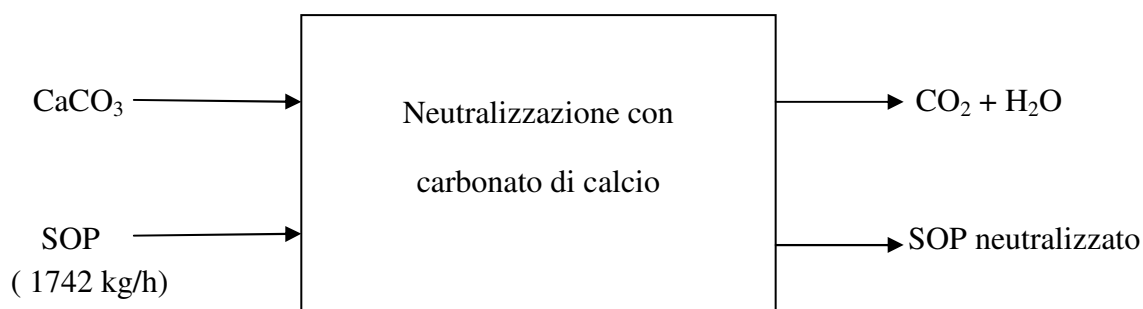


Figura 4.2

Per determinare la quantità di CaCO₃ necessaria per la neutralizzazione, la si calcola in modo stechiometrico dalla reazione precedentemente scritta.

Dalla soluzione del bilancio di massa si ottengono le seguenti portate:

INGRESSO

SOP (materiale solido prodotto) = 1742 kg/h

- . K₂SO₄ = 1517 kg/h
- . KCl = 117 kg/h
- . H₂SO₄ = 69 kg/h
- . Impurezze = 39 kg/h
- . Titolo K₂O = 51,3%

CaCO₃ = 71 kg/h

USCITA

SOP neutralizzato = 1769 kg/h

- K_2SO_4 = 1517 kg/h
- KCl = 117 kg/h
- CaSO_4 = 96 kg/h
- Impurezze = 39 kg/h
- Titolo K_2O = 50,5%

H_2O (vapore) = 13 kg/h

CO_2 = 31 kg/h

4.3 TRATTAMENTO ANTIPOLVERE

Il solfato di potassio che si ottiene alla fine del processo è un prodotto molto polverulento, per cui viene aggiunto un additivo, in modo da ottenere un solfato di potassio più pastoso, che evita la formazione di polveri.

L'additivo aggiunto è la melassa, un composto granulare formato essenzialmente da glucosio. L'aggiunta di glucosio è però dipendente dal titolo di K_2O che il prodotto finale deve avere per essere venduto, e per norma di legge questo titolo non deve essere inferiore al 50%.

Per tale bilancio di materia si dispone dei dati riportati in figura 4.3

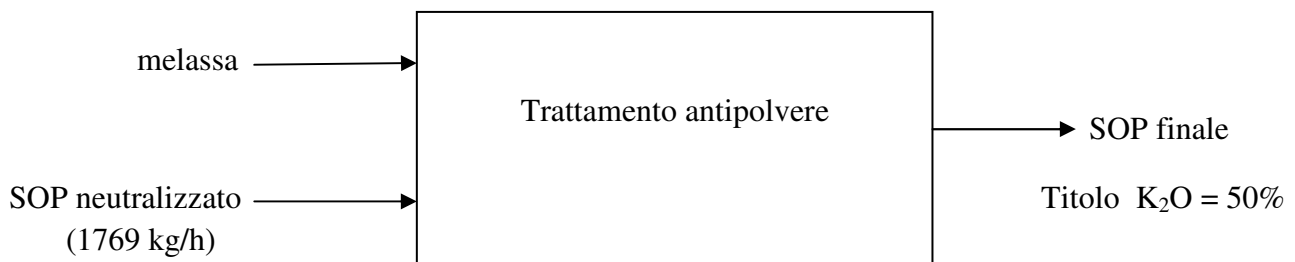


Figura 4.3

Dalla soluzione del bilancio si ottengono le seguenti portate in ingresso ed in uscita:

INGRESSO

SOP neutralizzato = 1769 kg/h

- K_2SO_4 = 1517 kg/h
- KCl = 117 kg/h
- $CaSO_4$ = 96 kg/h
- Impurezze = 39 kg/h
- Titolo K_2O = 50,5%

Melassa = 18 kg/h

USCITA

SOP finale = 1787 kg/h

- K_2SO_4 = 1517 kg/h
- KCl = 117 kg/h
- $CaSO_4$ = 96 kg/h
- Impurezze = 39 kg/h
- Melassa = 18 kg/h
- Titolo K_2O = 50%

4.4 RAFFREDDAMENTO GAS ACIDI CLORIDRICI

Due torri a fascio tubiero hanno la funzione di raffreddare i gas, facendo condensare il vapor d'acqua contenuto, il quale viene raccolto in un tino apposito per le condense al di sotto delle torri.

Per questo bilancio di massa si dispone dei dati riportati in figura 4.4.

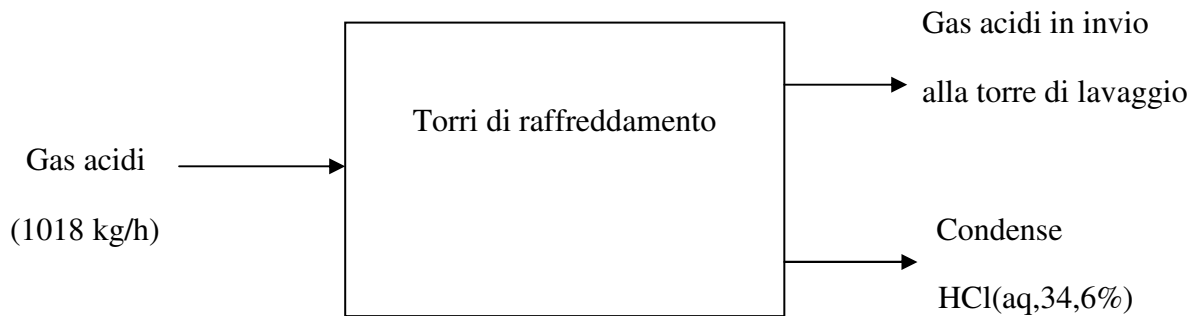


Figura 4.4

Dalla soluzione del bilancio si ottengono i seguenti valori di portate in ingresso ed in uscita:

INGRESSO

Gas acidi = 1018 kg/h

- HCl = 635 kg/h
- H₂O = 18 kg/h
- Aria secca = 365 kg/h

USCITA

Gas in invio alla torre di lavaggio = 990 kg/h

- HCl = 625 kg/h
- Aria secca = 365 kg/h

Condense HCl (aq,34,6%) = 28,23 kg/h

4.5 LAVAGGIO GAS ACIDI CLORIDRICI

In questa fase i gas acidi subiscono un lavaggio con acido cloridrico per eliminare la presenza di possibili impurezze (queste sono trascurabili nel bilancio di materia).

Questo lavaggio viene operato in una torre assorbente, in cui i gas sporchi entrano dal fondo della colonna e incontrano l'acido di lavaggio che scende dall'alto.

Per questo bilancio di massa si dispone dei dati riportati in figura 4.5.

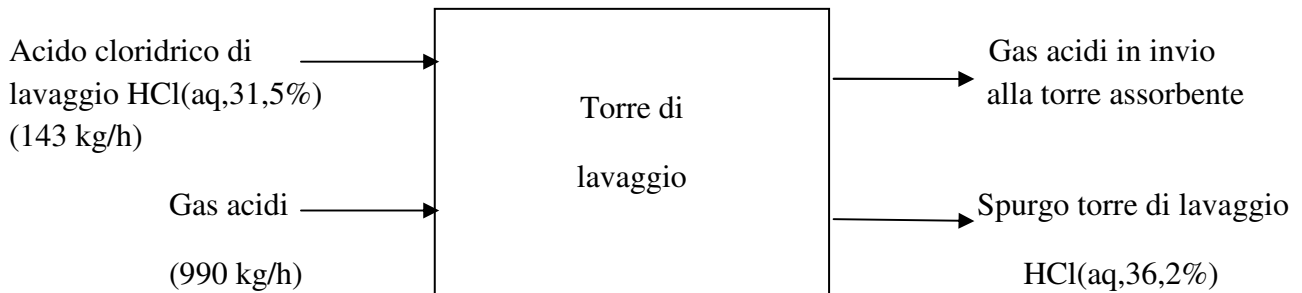


Figura 4.5

Dalla soluzione del bilancio si ottengono le seguenti portate in ingresso ed in uscita:

INGRESSO

Gas acidi in invio alla torre di lavaggio = 990 kg/h

- HCl = 625 kg/h
- Aria secca = 365 kg/h

Acido cloridrico di lavaggio = 143 kg/h

USCITA

Gas acidi in invio alla torre assorbente = 979 kg/h

- Aria secca = 365 kg/h
- HCl = 614 kg/h

Spurgo torre di lavaggio = 154 kg/h

4.6 PRODUZIONE ACIDO CLORIDRICO

I gas acidi purificati vengono inviati alla torre assorbente, qui i gas vengono assorbiti da acque acide provenienti da un tino, andandosi così a formare l'acido cloridrico in soluzione che poi verrà stoccato per le vendite.

Per questo bilancio di massa si dispone dei dati riportati in figura 4.6.

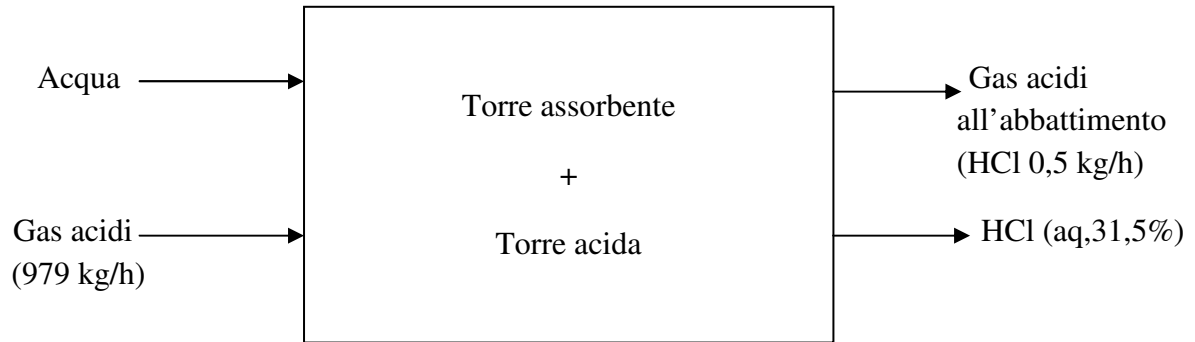


Figura 4.6

Il risultato che si ottiene dalla soluzione del sistema è il seguente:

INGRESSO

Gas acidi in invio alla torre assorbente = 979 kg/h

- Aria secca = 365 kg/h
- HCl = 614 kg/h

Acqua = 1335 kg/h

USCITA

Acido cloridrico al 31,5% = 1949 kg/h

Gas acidi in invio all'abbattimento = 365,5 kg/h

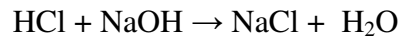
- Aria secca = 365 kg/h
- HCl = 0,5 kg/h

4.7 ABBATTIMENTO GAS ACIDI

In quest'ultima fase si va ad abbattere la rimanenza di acido cloridrico presente nei gas che non sono stati assorbiti, in quanto per le normative di Legge non possono essere liberati all'atmosfera gas acidi con concentrazione superiore ad un certo valore limite.

I gas vengono abbattuti in una torre a soda, in cui vengono assorbiti da una soluzione basica di NaOH al 25%.

La reazione è la seguente:



Per questo bilancio di massa si dispone dei dati riportati in figura 4.7.

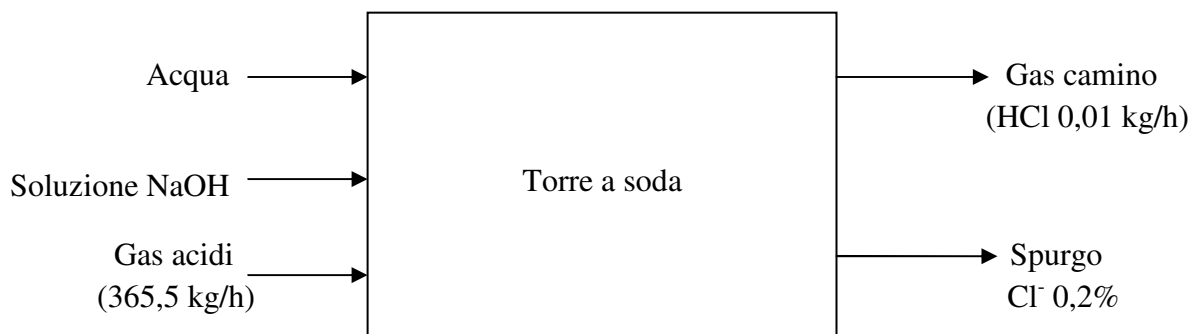


Figura 4.7

Il risultato che si ottiene dal bilancio è il seguente:

INGRESSO

Gas acidi in invio all'abbattimento = 365,5 kg/h

- Aria secca = 365 kg/h
- HCl = 0,5 kg/h

Soluzione NaOH al 25% = 2,2 kg/h

Acqua = 237 kg/h

USCITA

Spurgo = 240 kg/h

- NaCl = 1 kg/h di cui Cl⁻ = 0,48 kg/h (0,2%)
- H₂O = 239 kg/h

Gas camino = 365 kg/h

- Aria secca = 365 kg/h
- HCl = 0,01 kg/h = 35 mg/Nm³

CAPITOLO 5

BILANCIO DI ENERGIA DELL'IMPIANTO

I bilanci di energia che seguono sono stati risolti utilizzando i dati riportati in Appendice C.

5.1 CAMERA DI REAZIONE

Come abbiamo già visto precedentemente, la reazione che avviene nel forno per la produzione di solfato di potassio e acido cloridrico è endotermica, e per cui è necessario fornire calore al sistema reagente perché avvenga la trasformazione.

L'equazione generale per il bilancio di energia allora sarà:

$$\text{energia reagenti} + \text{calore} = \text{energia prodotti}$$

In figura 5.1 vengono riportate le condizioni in entrata e uscita dalla camera di reazione.



Figura 5.1

L'equazione di bilancio di energia, specifica per questo sistema, è:

$$H_{\text{KCl(in)}} + H_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{in})} + H_{\text{H}_2\text{O}(\text{in})} + H_{\text{aria}(\text{in})} + Q_{\text{reazione}} = H_{\text{HCl}(\text{out})} + H_{\text{K}_2\text{SO}_4(\text{out})} + H_{\text{KCl}(\text{out})} + H_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{out})} + H_{\text{H}_2\text{O}(\text{out})} + H_{\text{aria}(\text{out})}$$

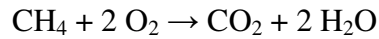
Il calore assorbito dalla reazione viene determinato calcolando la differenza di entalpia tra prodotti e reagenti, e il risultato ottenuto è:

$$Q_{\text{reazione}} = 436015 \text{ kcal/h}$$

5.2 CAMERA DI COMBUSTIONE

Questo bilancio di energia ci serve per determinare il calore che la camera di combustione produce, per fornirlo alla camera di reazione.

La reazione di combustione che avviene è:



In figura 5.2 vengono rappresentate tutte le specie in entrata e uscita dalla camera di combustione.

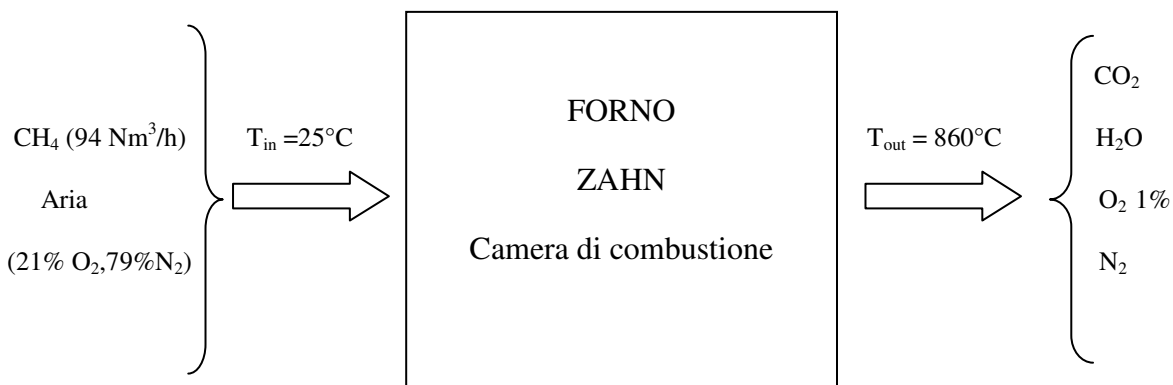


Figura 5.2

In questo caso essendo la combustione una reazione esotermica, l'equazione generale per il bilancio di energia è:

$$\text{energia reagenti} = \text{energia prodotti} + \text{calore}$$

E più in specifico per questa reazione di combustione è:

$$H_{\text{CH}_4} + H_{\text{O}_2(\text{in})} + H_{\text{N}_2(\text{in})} = H_{\text{CO}_2} + H_{\text{H}_2\text{O}} + H_{\text{O}_2(\text{out})} + H_{\text{N}_2(\text{out})} + Q_{\text{combustione}}$$

Il calore di combustione viene determinato calcolando la differenza di entalpia tra reagenti e prodotti, e il risultato ottenuto è:

$$Q_{\text{combustione}} = 518189 \text{ kcal/h}$$

Come si può notare dai risultati, il calore prodotto dalla combustione è maggiore rispetto a quello assorbito dal sistema reagente; ciò è giustificato dal verificarsi di perdite di energia dovute dalla dispersione di calore dal forno verso l'ambiente circostante, e queste sono pari a:

$$\Delta Q = Q_{\text{combustione}} - Q_{\text{reazione}} = 82174 \text{ kcal/h}$$

5.3 TORRI DI RAFFREDDAMENTO

Le due torri refrigeranti hanno la funzione di due grandi scambiatori di calore a fascio tubiero, in cui i gas acidi in uscita dai forni passano all'interno dei tubi e l'acqua di raffreddamento scorre all'esterno.

In base a quanto si vuol far raffreddare i gas, si invia una portata d'acqua opportuna.

In figura 5.3 vengono riportate le condizioni in entrata e uscita dalle torri di raffreddamento.

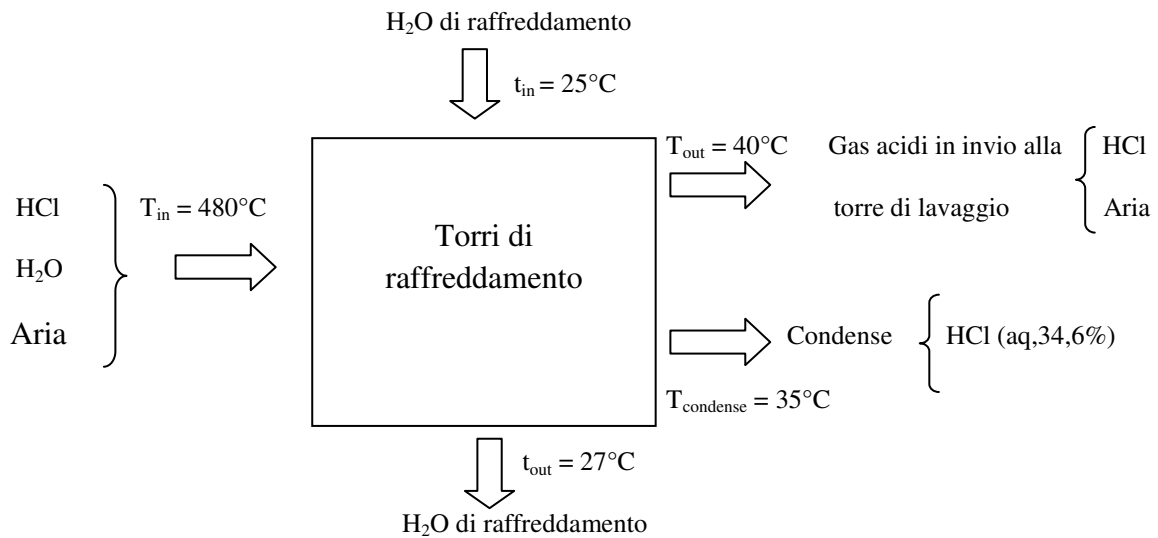


Figura 5.3

Il risultato del calore ceduto dai gas acidi è:

$$Q = H_{\text{HCl}(g,in)} + H_{\text{H}_2\text{O}(in)} + H_{\text{aria}(in)} - H_{\text{HCl}(out)} - H_{\text{aria}(g,out)} - H_{\text{HCl}(condense)} - H_{\text{H}_2\text{O}(condense)} = 106316 \text{ kcal/h}$$

Se ipotizziamo le due torri di raffreddamento come un sistema adiabatico, possiamo calcolarci la portata d'acqua necessaria per il raffreddamento; per cui essendo il calore ceduto dal fluido di processo uguale al calore acquistato dal fluido di servizio, allora la portata d'acqua di raffreddamento è:

$$Q = \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{p\text{H}_2\text{O}(l)} \cdot (t_{in} - t_{out})$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = Q / [C_{p\text{H}_2\text{O}(l)} \cdot (t_{in} - t_{out})] = 53158 \text{ kg/h}$$

5.4 SCAMBIATORE DI CALORE DELLA TORRE DI LAVAGGIO

Quando l'acido cloridrico di lavaggio viene a contatto con i gas acidi, nella torre avviene una leggera reazione esotermica, in quanto l'acido di lavaggio oltre ad assorbire le possibili impurezze presenti, può assorbire anche una piccola percentuale dei gas cloridrici.

L'acido cloridrico che scende dalla torre di lavaggio, viene raccolto in un tino, e inviato a uno scambiatore a fascio tubiero dove viene raffreddato, e poi reintrodotta in riciclo nella torre.

L'acido scorre all'interno dei tubi dello scambiatore, mentre l'acqua scorre all'esterno.

In figura 5.4 vengono rappresentate le condizioni in entrata e uscita dallo scambiatore di calore.

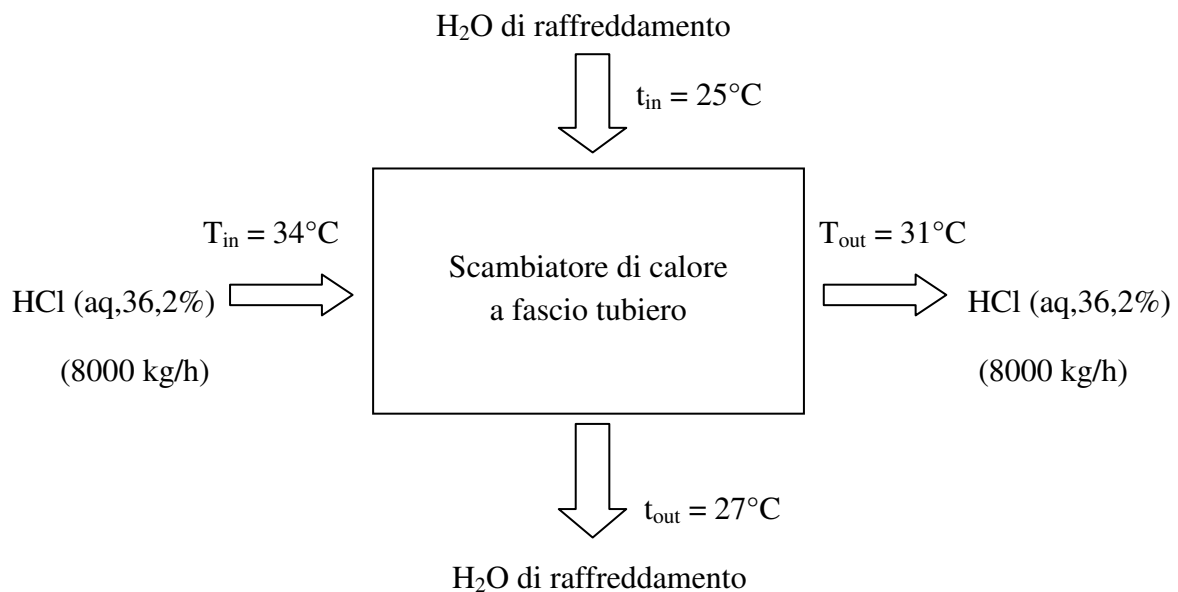


Figura 5.4

Il calore ceduto nello scambio termico dall'acido di riciclo è:

$$Q = \dot{m}_{\text{HCl(aq,36,2\%)}} \cdot C_{p\text{HCl(36,2\%)}} \cdot (T_{\text{in}} - T_{\text{out}}) = 14544 \text{ kcal/h}$$

Considerando anche in questo caso lo scambiatore un sistema adiabatico, il calore ceduto dall'acido sarà uguale al calore acquistato dall'acqua di raffreddamento, e per cui la portata d'acqua necessaria per lo scambio termico in tali condizioni è:

$$Q = \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{p\text{H}_2\text{O(l)}} \cdot (t_{\text{in}} - t_{\text{out}})$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = Q / [C_{p\text{H}_2\text{O(l)}} \cdot (t_{\text{in}} - t_{\text{out}})] = 4848 \text{ kg/h}$$

5.5 RAFFREDDAMENTO TORRE ASSORBENTE

Come già riportato, la colonna assorbente è divisa in due parti; la parte inferiore è formata da un fascio tubiero, mentre la parte sopra è una colonna di assorbimento costituita da del materiale di riempimento.

La parte considerata per il bilancio di energia è la sezione inferiore, dove si ha la colonna a fascio tubiero; qui i gas acidi vengono convogliati all'interno dei tubi insieme all'acqua acida proveniente dalla parte superiore.

La reazione di assorbimento è esotermica, per cui si va raffreddare il fascio tubiero con acqua.

In figura 5.5 sono riportate le condizioni in entrata e uscita dalla sezione dell'impianto riguardante la torre assorbente e la torre acida.

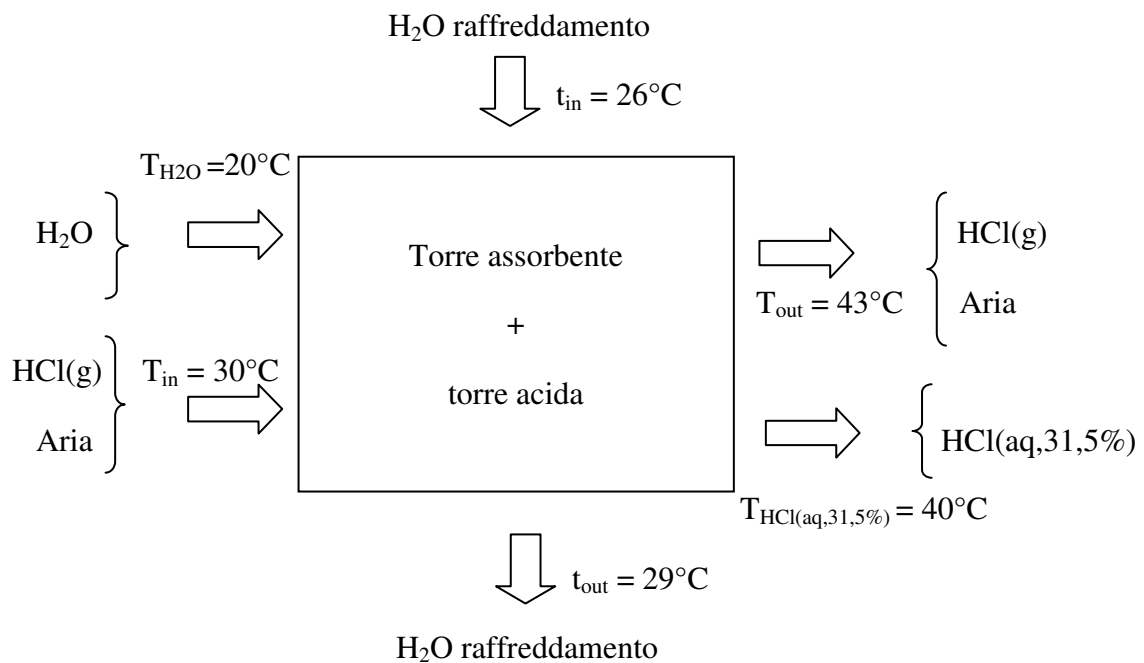


Figura 5.5

Il calore sviluppato dalla reazione di assorbimento è calcolato dalla seguente relazione:

$$Q = H_{H_2O} + H_{HCl(g,in)} + H_{Aria(in)} - H_{HCl(g,out)} - H_{Aria(out)} - H_{HCl(aq,31,5\%)} = 277165 \text{ kcal/h}$$

Considerando sempre che la torre assorbente sia un sistema adiabatico, il calore prodotto dalla reazione sarà uguale al calore acquisito dall'acqua di raffreddamento. Per cui la portata d'acqua necessaria per lo scambio termico in tali condizioni è:

$$Q = \dot{m}_{H_2O} \cdot C_{pH_2O(l)} \cdot (t_{in} - t_{out})$$

$$\dot{m}_{H_2O} = Q / [C_{pH_2O(l)} \cdot (t_{in} - t_{out})] = 92388 \text{ kg/h}$$

CONCLUSIONI

Il lavoro di tesi ha avuto come argomento il bilancio di materia e di energia dell'impianto di solfato di potassio e acido cloridrico della Marchi Industriale S.p.a.

Ogni sezione del processo è stata esaminata, e partendo dai parametri di processo ricavati da misure sperimentali eseguite direttamente nell'impianto e dalle analisi ottenute in laboratorio, sono stati eseguiti i vari bilanci. Sono stati così determinati i valori di portate incognite, alcune delle quali difficili da valutare sperimentalmente, per via delle condizioni estreme a cui l'impianto opera.

Dai bilanci di massa e di energia è stato possibile fare un confronto tra i valori ottenuti dai calcoli e quelli disponibili direttamente dall'impianto.

Questo confronto ha dimostrato che le due serie di dati sono concordanti.

L'azienda dispone così di una fotografia realistica dell'impianto nelle sue varie sezioni, e i dati ottenuti saranno la base su cui sviluppare un modello di simulazione del processo, che consentirà di valutare come intervenire per una più economica gestione dell'impianto.

APPENDICE A

Tabella riassuntiva dei dati per il bilancio di materia

L'equazione generale che permette di eseguire ogni bilancio di materia è la seguente:

$$\sum \dot{m}_{i,in} = \sum \dot{m}_{i,out} \quad i = (1,n) \quad [3]$$

\dot{m}_i = portata del composto i [kg/h]

Di seguito è riportata una sintetica tabella, che descrive i valori delle portate in ingresso e in uscita di tutti i composti per ogni sezione dell'impianto S.K.

BILANCIO DI MATERIA		
Composto	Entrata [kg/h]	Uscita [kg/h]
FORNO ZAHN - camera di reazione		
KCl	1.414,60	116,90
Impurezze	39,40	39,40
H2SO4	922,95	69,34
H2O	18,46	18,46
Aria	365,02	365,02
K2SO4	-	1.516,58
HCl	-	634,68
TOTALE	2.760,43	2.760,38

FORNO ZAHN - camera di combustione

CH4	67,28	-
O2	271,10	2,71
CO2	-	184,58
H2O	-	151,12
N2	892,83	892,83
TOTALE	1.231,21	1.231,24

Neutralizzazione con CaCO3

K2SO4	1.516,58	1.516,58
KCl	116,90	116,90
H2SO4	69,34	-
Impurezze	39,40	39,40
CaCO3	70,76	-
CaSO4	-	96,25
H2O	-	12,74
CO2	-	31,11
TOTALE	1.812,98	1.812,98

Trattamento antipolvere

K2SO4	1.516,58	1.516,58
KCl	116,90	116,90
CaSO4	96,25	96,25
Impurezze	39,40	39,40
Melassa	18,13	18,13
TOTALE	1.787,26	1.787,26

Torri di raffreddamento

HCl(g)	634,68	624,91
H2O	18,46	-
Aria	365,02	365,02
HCl(aq,34,6%)	-	28,23
	1.018,16	
TOTALE		1.018,16

Torre di lavaggio

HCl(g)	624,91	614,37
Aria	365,02	365,02
HCl(aq,31,5%)	143,13	-
HCl(aq,36,2%)	-	153,67
TOTALE	1.133,06	1.133,06

Torre assorbente + torre acida

HCl(g)	614,37	0,50
Aria	365,02	365,02
H2O	1.334,92	-
HCl(aq,31,5%)	-	1.948,79
TOTALE	2.314,31	2.314,31

Torre soda

HCl(g)	0,50	0,01
Aria	365,02	365,02
NaOH(aq,25%)	2,15	-
H2O	237,36	239,21
NaCl	-	0,79
TOTALE	605,03	605,03

APPENDICE B

Tabella riassuntiva dei dati per il bilancio di energia

L'equazione generale che permette di eseguire i bilanci di energia è la seguente:

$$\sum H_{i,in} + Q = \sum H_{i,out} + W \quad i = (1,n) \quad [3]$$

H = entalpia di ogni elemento o composto in entrata o uscita

Q = calore; convenzionalmente se il calore è fornito al sistema dall'esterno assume segno (+), se è ceduto dal sistema all'esterno assume segno (-)

W = lavoro; convenzionalmente se il lavoro è ceduto dal sistema all'esterno assume segno (+), se è fornito al sistema dall'esterno assume segno (-)

L'entalpia di ogni singolo composto alle condizioni di temperatura a cui si trova è calcolata dall'equazione:

$$H_i(T) = \dot{m}_{i,in} \cdot \Delta H_f^\circ + \dot{m}_{i,in} \cdot \int C_p dT \quad [3]$$

H = entalpia del composto i [kcal/h]

ΔH_f° = entalpia specifica di formazione del composto i (T=25°C, P=1atm) [kcal/kg]

C_p = calore specifico a pressione costante [kcal/(kg·°C)]

Di seguito è riportata una tabella sintetica, che descrive i valori delle temperature in ingresso e in uscita di tutti i composti, per ogni sezione dell'impianto S.K., in cui si verificano importanti scambi di calore.

BILANCIO DI ENERGIA

Composto	T in [°C]	T out [°C]
FORNO ZAHN - camera di reazione		
KCl	25	550
Impurezze	25	550
H ₂ SO ₄	25	550
H ₂ O	25	550
Aria	25	550
K ₂ SO ₄		550
HCl		550
TOTALE	Calore assorbito = 436165 kcal/h	
FORNO ZAHN - camera di combustione		
CH ₄	25	860
O ₂	25	860
CO ₂		860
H ₂ O		860
N ₂	25	860
TOTALE	Calore prodotto = 535612 kcal/h	
Torre assorbente + torre acida		
HCl(g)	30	43
Aria	30	43
H ₂ O	20	
HCl(aq,31,5%)		40
TOTALE	Calore ceduto = 277165 kcal/h	

APPENDICE C

Tabella riassuntiva delle caratteristiche chimico-fisiche dei composti.

Di seguito è riportata una sintetica tabella, che descrive le caratteristiche chimico-fisiche dei composti che sono coinvolti nel processo di produzione S.K., e che sono state utilizzate nei calcoli.

[4]

Composto	P.M. [g/mol]	$\Delta H^{\circ}f$ (T=25°C, P=1atm) [kcal/kg]	Cp [kcal/(kg·K)]
KCl	74,551	-605	0,173
H ₂ SO ₄	98,076	-1.975	0,335
H ₂ O(g)	18,016		0,441
H ₂ O(l)	18,016	-3.792	1,000
Aria	28,851		0,241
K ₂ SO ₄	174,256	-1.966	0,190
HCl(g)	36,461	-605	0,191
CH ₄	16,043	-1.374	
O ₂	32,000	0	0,217
CO ₂	44,011	-2.137	0,181
N ₂	28,014		0,248
CaCO ₃	100,089		
CaSO ₄	136,144		
H ₂ CO ₃	62,027		
NaOH	39,998		
NaCl	58,443		
Cl ⁻ (aq)	35,453	-40.023	
H ⁺ (aq)	1,008	0	
HCl(aq,36,2%)			0,606
HCl(aq,31,5%)			0,624

Per le sostanze gassose, si è deciso di utilizzare nei calcoli i calori specifici determinati con la teoria cinetica dei gas ideali. Questo perché le condizioni delle sostanze all'interno dell'impianto sono complessivamente alte temperature e basse pressioni, per via della presenza del forno e del ventilatore per l'aspirazione dei gas, che genera una depressione nelle varie sezioni del processo, per cui le condizioni sono ottimali per considerare un gas con proprietà ideali.

Nella teoria cinetica dei gas, le formule utilizzate per ricavare i calori specifici sono le seguenti:

$$\text{Gas monoatomico:} \quad C_v = (3/2) \cdot R \quad C_p = (5/2) \cdot R$$

$$\text{Gas biatomico:} \quad C_v = (5/2) \cdot R \quad C_p = (7/2) \cdot R$$

$$\text{Gas triatomico:} \quad C_v = 3 \cdot R \quad C_p = 4 \cdot R$$

$$R = 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

BIBLIOGRAFIA

1. *Phosphorus & Potassium*, November/December (1994)
2. Han Y., Lu G., Shi Y., *The study of the reaction kinetics of preparation of potassium bisulfate from potassium chloride*, Haihuyan Yu Huagong, Peop. Rep. China, (1996)
3. Alberto Cavallini, Lino Mattarolo – *Termodinamica applicata*, cleup editore
4. Perry R.H., Green D. – *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw Hill – 6th edition

Siti web:

www.engineeringtoolbox.com

www.engineerplant.it

www.wikipedia.it

www.dpci.unipd.it

RINGRAZIAMENTI

Un ringraziamento alla direzione della Marchi Industriale, ed in particolar modo al Direttore d'Azienda Dott. Agostini Lucio, che mi ha dato un'opportunità di crescita professionale, consentendomi di svolgere il mio tirocinio in quest'azienda, ed anche al mio tutor aziendale Ing. Costantino Mauro, il quale mi ha seguito nel percorso del tirocinio e aiutato nel progetto della tesi.

Volevo anche ringraziare il Sig. Squizzato Elvis, che nelle prime settimane mi ha fatto visitare e spiegato in modo dettagliato l'impianto.

Volevo poi anche ringraziare tutto l'Ufficio Tecnico, i quali mi hanno anche loro aiutato e consigliato per la stesura della mia tesi.

A mio parere questa è stata un'esperienza molto positiva, in quanto ho avuto modo di applicarmi in ciò che consiste il mio studio, svolgendo questo tirocinio in un bell'ambiente e trovando tutto il personale disponibile e cordiale nei miei confronti.

Concludendo, volevo ringraziare il mio tutor universitario; il Prof. Conte Lino, che anch'esso mi ha assistito nello svolgimento del presente lavoro.