

UNIVERSITA' DI PISA



Facoltà di Ingegneria

Corso di studi in Ingegneria Chimica

Dipartimento di Ingegneria Civile e Industriale

Elaborato scritto:

Progettazione di un impianto per il recupero di salamoia dal trattamento di sali provenienti da centrali a carbone Enel

Relatori:

Prof. Ing. Cristiano Nicoletta

Ing. Roberto Biasci (Solvay Chimica S.p.A)

Ing. Davide Mantione (Solvay Chimica S.p.A)

Controrelatore:

Prof. Ing. Gabriele Pannocchia

Candidato:

Martina Bichisecchi

Anno Accademico 2012 – 2013

*A zio Piero,
che ha sempre creduto in me con orgoglio e fiducia,
non ho fatto in tempo ...
ma è anche grazie all'esempio della tua forza
che sono arrivata qui.
E qui accanto me,
so che ci sei sempre.*

*A mio Padre,
perché questo obiettivo raggiunto
lo devo soprattutto
alla fiducia che hai in me.*

INDICE

Capitolo 1

1 INTRODUZIONE	6
1.1 <i>Scopo ed Obiettivi primari</i>	6
1.2 <i>Processo NEUTREC e Processo SOLVAL®</i>	9
1.2.1 <i>Processo NEUTREC® : depurazione dei fumi</i>	10
1.2.2 <i>Processo SOLVAL® : valorizzazione dei residui della depurazione fumi</i>	12
1.2.3 <i>Processo ENEL®</i>	21
1.3 <i>Progetto impianto trattamento PSS-ENEL in SOLVAL®</i>	30

Capitolo 2

2 IMPIANTO PSS-ENEL	31
2.1 <i>Introduzione progetto nuovo impianto PSS-ENEL</i>	31
2.1.1 <i>Descrizione fasi preliminari</i>	31
2.1.2 <i>Descrizione e schema di processo dell'impianto PSS-ENEL</i>	32
2.2 <i>Analisi chimica e scelta additivi</i>	33

Capitolo 3

3 PROGETTAZIONE IMPIANTO PSS-ENEL	44
3.1 <i>Progettazione apparecchiature di reazione</i>	46
3.1.1 <i>Progettazione sistema di riscaldamento</i>	56
3.2- <i>Progettazione del layout del nuovo impianto e stima delle tubazioni necessarie</i>	61
3.3- <i>Progettazione organi di movimentazione fluidi</i>	63
3.4- <i>Progettazione o verifica degli organi di movimentazione e carico solidi</i>	67
3.5- <i>Progettazione dell'automazione di processo ed elenco logiche di controllo</i>	68
3.6 <i>Funzionamento dell'impianto PSS-ENEL in serie a linea2 PSR.</i>	72

Capitolo 4

4 COSTI E TEMPI di RITORNO ECONOMICO	75
---	-----------

Capitolo 5

5 VALUTAZIONI di SICUREZZA IMPIANTISTICA	79
---	-----------

Capitolo 6

6 VALUTAZIONI CONCLUSIVE

84

BIBLIOGRAFIA

89

ABSTRACT

In questo lavoro di tesi l'obiettivo è realizzare una modifica di ampliamento ad un impianto (SOLVAL), per il trattamento di Prodotti Solidi Residui (PSR) provenienti da centrali termoelettriche. Con tali modifiche si vuol far sì che ivi possano essere trattati anche Prodotti Sodici Solubili (PSS) provenienti da centrali a carbone di proprietà ENEL i quali hanno una differente composizione e consistenza. Descritto ed analizzato il processo che porta alla generazione di PSR (processo NEUTERC) si è studiata una soluzione affinché i PSS potessero essere sfruttati al massimo, recuperandone prodotti di differente valore aggiunto ed eliminando così il problema del loro smaltimento. Lo scopo è quello di ottenere una soluzione di salamoia (NaCl) rimuovendo dai sali trattati le parti precipitabili. Svolta l'analisi chimica dei PSS, sono stati scelti gli additivi più adatti allo scopo, le quantità che si desidera trattare nelle prime fasi di vita del nuovo impianto, stimando così i quantitativi in gioco. Dai dati ricavati dalle analisi, si è potuto proseguire con lo studio della cinetica di reazione, miscelamento e precipitazione, usando simultaneamente sperimentazioni in laboratorio (simulazione processo, stima tempi miscelamento, Jar-Test per velocità di sedimentazione). Deciso quali fossero le apparecchiature necessarie allo scopo, si è proseguito con una progettazione di dettaglio con dimensionamenti delle apparecchiature principali ed organi di movimentazione. Nel caso, ove possibile, sono state verificate per l'adattabilità al processo anche apparecchiature già esistenti in stabilimento. E' stata effettuata una stima dei costi di investimento e dei tempi di ammortamento, un'analisi di sicurezza tramite uno studio di tossicità dei sali PSS ed un metodo a indici, in cui non sono stati riscontrati punti di interesse, come atteso. In fine, sono state valutate a titolo qualitativo e di completezza, anche altre tecniche per il recupero di prodotti di differente tipologia e valore aggiunto, come la cristallizzazione frazionata.

ABSTRACT

The scope of this thesis is finding a project for a modification of a plant (SOLVAL) for treatment of residue salts solids (PSR) that come from thermoelectric centrals, in the way that plant now can do a treatment also on salts with different composition and conformation, these salts come from ENEL's carbon centrals, and their name is PSS as products soluble salts. After description and analysis of the process that brings to the formation of these kind of salts (NEUTREC) it can be found a solution that generates a recovery of some products with a add value from these PSS, that were a residue. With the chosen solution these salts can be used at their maximum and so will be possible eliminate completely the problem of disposal and the consequential elimination of the correlate pollution. The goal was to obtain a brine solution of NaCl by removing the precipitable parts from PSS salts. After the chemical analysis of PSS was done, the proper reagents can be chosen for the process, in the desired quantity to treat through the new plant in the first steps. With the chemical data obtained from the analysis and by using at the same time lab experience, for example, the simulation of liquid solid mixing or the jar test for sedimentation velocity, it can be continued with the studies about kinetic of reactions, mixing and precipitation. The main equipment for the process must be select, and machines for movimentation, After this, preliminary flow-sheet must be created and then design and dimensioning in detail. One time that appropriate equipment is found, it is possible to use existing equipment in the factory with or without their redesign. Was made an estimation of costs of investments for the new parts of plant and of the time necessary for the depreciation, Health&security analysis was made at the end through a "indices method", that gave not relevant results about these subject, as waiting and also was made a tossicity study about PSS. For a complete work, was observed, just in a quality way, other kinds of techniques for the recovery of other high add value products, like fractioning crystallization.

1 INTRODUZIONE

1.1 Scopo ed Obiettivi primari

Lo scopo di questa tesi, è la realizzazione di un impianto, visto come ampliamento di quello già esistente, che si occupi del recupero di salamoia NaCl, da Prodotti Sodici Solubili generati, come prodotto di scarto, dal trattamento di fumi di post-combustione emessi da centrali a carbone ENEL.

Questo progetto prende forma a seguito di uno studio accurato della composizione e caratterizzazione di questi sali, da ora in poi denominati PSS.

Da questo si è evinto la possibilità di un loro trattamento, mirato al recupero di prodotti a maggior valore aggiunto, all'interno dell'impianto esistente SOLVAL® (SOLVAY Valorizzazione Alcali SOLVAL S.p.a.).

Tale impianto, sino ad oggi, si occupa del trattamento di Prodotti solidi residui (PSR), chimicamente differenti dai PSS, dal trattamento a base di bicarbonato di sodio di fumi generati da impianti di termovalorizzazioni di rifiuti urbani e speciali (processo NEUTREC).

L'interesse da parte di ENEL per SOLVAL® nasce dalla sua volontà, di adesione al progetto ZDL (Zero-Liquid-Discharge), progetto che mira alla totale eliminazione di effluenti liquidi generabili da centrali termoelettriche.

A questo scopo ENEL, ha dotato alcune delle sue centrali, di un'apposita sezione di addolcimento e successiva fase di evaporazione - cristallizzazione, a valle del tipico processo di trattamento-fumi, in cui rendere possibile il recupero di tutte le acque usate per tale trattamento, generando così come unico prodotto di scarto, un residuo solido, salino e solubile (Sali -SEC o PSS), realizzando così una termovalorizzazione pulita, quindi l'obiettivo del progetto ZLD.

Data, l'apparente similarità dei residui solidi PSR, generati a valle dei processi depurativi dei fumi di centrali termoelettriche alimentate a carbone, si è resa necessaria ed interessante una valutazione accurata delle effettive differenze tra PSS e PSR.

In uno studio di dettaglio precedente a questo, sono state fatte analisi chimiche specifiche sui Sali PSS, di cui si riporterà un dettaglio in seguito, dalle quali si è evinta una compatibilità tecnica tra questo rifiuto ed il processo SOLVAL.

Esistendo dunque, la possibilità pratica di unire al trattamento esistente dei PSR, quello dei PSS provenienti da ENEL, si è proceduto con la stesura di un progetto di dettaglio su come questo sarebbe potuto avvenire introducendo modifiche non sostanziali all'impianto esistente.

L'aspetto centrale e virtuoso di questo progetto è veramente plurivalente, ossia comprende aspetti di tutela ambientale, ottimizzazione e ritorno economico, per più di un impianto e per più aziende.

Infatti, grazie al trattamento dei PSS praticato in SOLVAL si riuscirà a valorizzare un prodotto di scarto, convertendolo in una materia prima, che sino ad ora veniva inviata a smaltimento.

Evitando lo smaltimento dei PSS tal quali, si riduce il volume di prodotto smaltito ed il rischio potenziale di inquinamento delle falde. Il prodotto che va a smaltimento, è privo delle parti solubili e può reso inerte con trattamenti a cementi e latte di calce.

Oltre al vantaggio ambientale dominante, recuperando dai PSS una soluzione di salamoia (NaCl), si ottengono due nuovi vantaggi.

- Tramite il recupero, si contribuisce a ridurre i quantitativi di rifiuti destinati a smaltimento in discariche, contribuendo quindi a ridurre la proliferazione di questo tipo di smaltimento ed a prolungare la vita utile delle discariche esistenti.
- La sostituzione di materie prime di origine naturale con rifiuti opportunamente trattati a scopo di recupero, contribuisce a preservare le riserve naturali di tali materie prime. Questo è quanto accade introducendo la salamoia prodotta da SOLVAL nel processo di produzione della Soda SOLVAY.

Per apprezzare maggiormente questo secondo vantaggio è necessario fare cenno alle materie prime ed al loro reperimento per la produzione di Soda SOLVAY.

Una delle materie prime indispensabili per la produzione di Soda SOLVAY (Na_2CO_3) è la salamoia di Cloruro di Sodio, la quale è ottenuta prelevando salgemma dai giacimenti sotterranei di Saline di Volterra, poi disciolto con acqua fino alla saturazione della soluzione ed inviato, via tubazione, all' Unità Produttiva Sodiera, presso lo stabilimento SOLVAY di Rosignano Solvay.

Ergo, con l'introduzione del trattamento di recupero dei PSS- ENEL, che si andrebbe ad aggiungere a quello dei PSR tradizionalmente fatto dall'impianto SOLVAL, il contributo in salamoia da recupero, rispetto al fabbisogno totale di salamoia della sodiera, incrementerebbe consentendo, dunque, un corrispondente minor sfruttamento dei giacimenti di salgemma naturale.

A seguito del trattamento di recupero dei PSS si ottiene un'esigua quantità di residui insolubili, in forma di polvere umida, non ulteriormente recuperabile e quindi, destinata a smaltimento.

Data la molteplicità dei vantaggi riscontrabili, questo progetto ha destato molto interesse, il progetto che viene presentato attiene alla realizzazione completa dell'impianto necessario allo scopo, ma per delle quantità ridotte rispetto a quella che si spera di poter trattare in futuro.

Nei paragrafi e capitoli successivi, si effettua una descrizione di tutti i processi coinvolti a monte ed in parallelo al trattamento dei PSS, si riportano poi gli studi e la progettazione svolti per l'impianto in oggetto.

1.2 *Processo NEUTREC e Processo SOLVAL®*

Il processo NEUTREC e il Processo SOLVAL, entrambi brevettati da SOLVAY CHIMICA S.p.A., sono due processi che rientrano nell'ottica della salvaguardia ambientale per la conservazione della qualità dell'aria.

Il controllo delle emissioni gassose rilasciate in atmosfera, sono oggi un punto focale per le imprese industriali, che devono oggi far fronte in modo sempre più attento, al rispetto delle normative vigenti in questo ambito.

Tali normative, a livello europeo, chiedono in maniera sempre più forte un'attiva partecipazione per ridurre al minimo l'impatto ambientale derivante dai processi industriali e dalle attività domestiche.

In questa ottica sono state realizzate delle ben definite gerarchie per la gestione dei rifiuti, il riciclaggio ed il recupero sono attività fondamentali e per tanto risultano sempre primarie rispetto allo smaltimento in discarica.

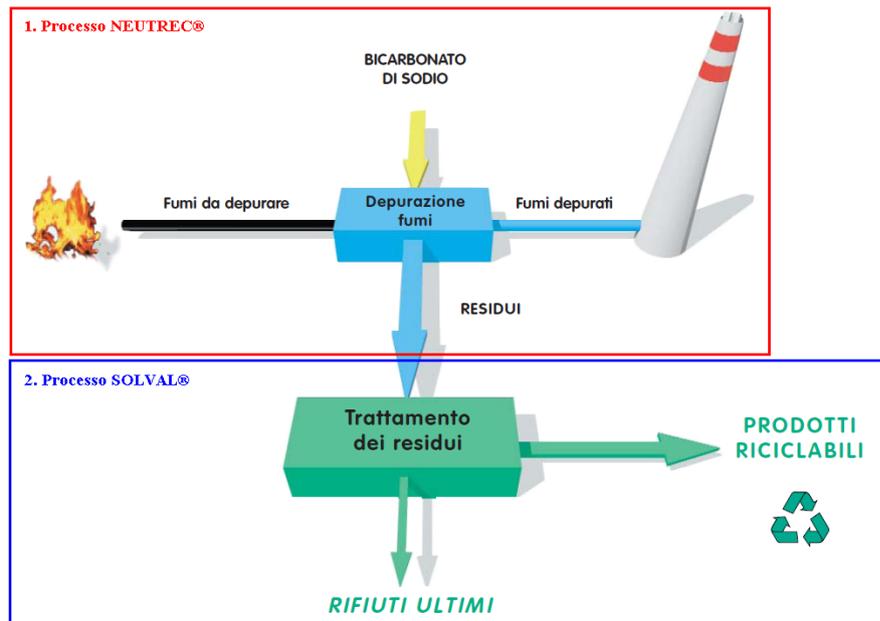
Quest'ultima opzione è da considerarsi unicamente come uno step temporaneo e non eco-sostenibile, la si può prendere in considerazione, soltanto dopo aver studiato un modo per riciclare e/o recuperare il possibile, da ogni tipologia di scarto.

Questo obiettivo non può prescindere dall'installazione di nuovi impianti di incenerimento, termovalorizzazione e altri sistemi di conversione della materie di rifiuto.

La depurazione dei fumi, siano essi derivanti da termovalorizzazioni di rifiuti domestici o industriali, è un processo che prevede a sua volta la produzione di residui, i quali devono essere gestiti in un quadro di tutela dell'ambiente e potenzialmente convertiti in materie prime per nuove produzioni.

In questo contesto si inseriscono i processi NEUTREC® e SOLVAL® dei quali il primo permette un'efficace depurazione dei fumi ed il secondo consente il successivo recupero dei prodotti risultanti dalla depurazione fumi.

Questo connubio determina una netta riduzione dei rifiuti destinati allo smaltimento finale.



Schema generale NEUTREC® e SOLVAL®

1.2.1 Processo NEUTREC® : depurazione dei fumi

Nel parlare di depurazione di emissioni gassose di centrali termoelettriche a carbone ci si riferisce ai fumi di post-combustione di inceneritori di rifiuti urbani, industriali od ospedalieri, essi sono costituiti principalmente dai seguenti componenti:

- Polveri (ceneri volanti);
- Composti acidi: Acido Cloridrico (HCl), Biossido di Zolfo (SO₂), Acido Fluoridrico (HF) e Ossidi d'Azoto (NO e NO₂);
- Metalli pesanti e metalloidi (Piombo, Mercurio, Cadmio...);
- Diossine e Furani.

Il primo stadio nella depurazione dei fumi in impianti di incenerimento è una filtrazione, in cui vengono rimosse le ceneri volanti dai fumi, attraverso filtri a maniche, filtri a segregazione con elettrofiltri o cicloni.

A valle della filtrazione, i composti acidi sono rimossi mediante l'iniezione, nel flusso dei gas di scarico, di un reagente alcalino solido, di solito Bicarbonato di Sodio (NaHCO₃) o Calce (Ca(OH)₂).

Nell'attraversamento dei fumi del letto solido alcalino di Bicarbonato Solvay (NaHCO₃), la loro componente acida, prevalentemente Acido Cloridrico, Biossido di Zolfo e Acido Fluoridrico, reagisce con l'alcalinità del letto, formando Sali Sodici.

Contestualmente all'iniezione del reagente alcalino solido, viene iniettato usualmente anche del carbone attivo, con funzione di catturare per adsorbimento specifici metalli (Mercurio, Hg) ed eventuali tracce di diossine/furani permettendo di rispettare le normative più severe sulle emissioni in atmosfera.

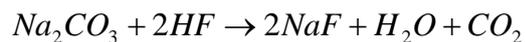
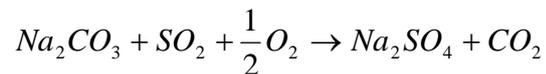
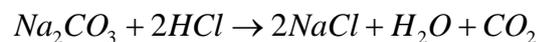
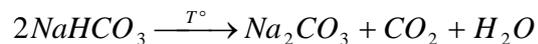
Solvay, uno dei maggiori produttori di Bicarbonato di Sodio, ha sviluppato un processo di depurazione fumi basato sull'iniezione del bicarbonato di sua produzione, opportunamente macinato, nel flusso dei gas di scarico, questo processo è il "processo NEUTREC®".

L'azione del Bicarbonato di Sodio, preventivamente attivato per conversione termica a carbonato di sodio (Na_2CO_3), neutralizza gli acidi presenti nei fumi (in particolare l'Acido Cloridrico, il Biossido di Zolfo e l'Acido Fluoridrico), formando dei sali sodici (Cloruro di Sodio, Solfato di Sodio, Fluoruro di Sodio, Carbonato di Sodio), i quali rappresentano, i cosiddetti, Prodotti Sodici Residui (PSR.).

Le elevate temperature di processo ($T > 150\div 160^\circ\text{C}$) favoriscono la conversione del Bicarbonato di Sodio in Carbonato (attivato - Na_2CO_3) conferendo così al processo NEUTREC® ottime prestazioni di neutralizzazione degli acidi.

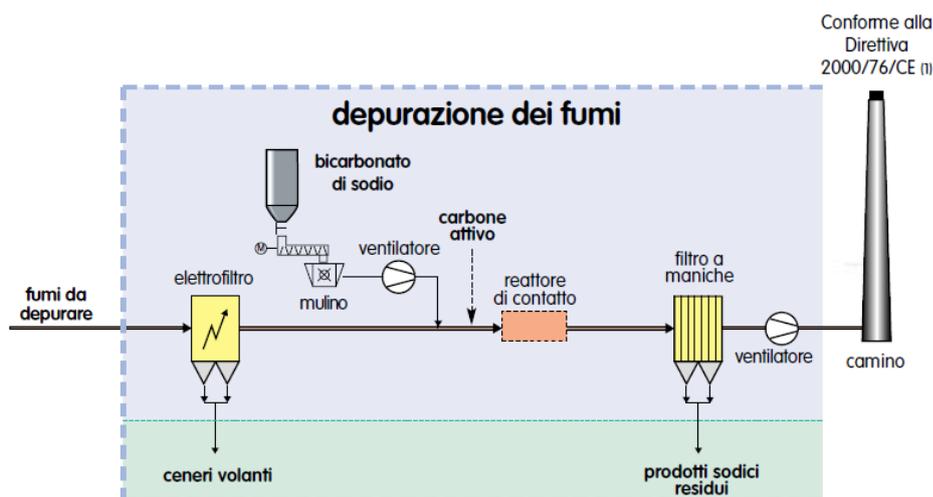
Le principali reazioni chimiche di neutralizzazione degli acidi tramite Bicarbonato di Sodio sono le seguenti:

Attivazione termica del Bicarbonato di Sodio a Carbonato:



I vantaggi derivanti dalla tecnologia NEUTREC® sono rappresentati quindi :

- riduzione delle emissioni di sostanze inquinanti fino ai limiti più restrittivi posti dalla normativa vigente,
- limitazione del consumo di reagente,
- nella quantità minima di residui ultimi,
- nella semplicità e flessibilità impiantistica e gestionale,
- nella completa adattabilità all'evoluzione delle normative.



1.2.2 Processo SOLVAL® : valorizzazione dei residui della depurazione fumi

I prodotti solidi derivanti dal processo NEUTREC® sono quindi prodotti sodici residui derivanti dal trattamento di neutralizzazione, mediante Bicarbonato di Sodio dei fumi acidi prodotti nel comparto di combustione degli impianti di termovalorizzazione-incenerimento atti al trattamento di rifiuti.

Il gruppo SOLVAY, ha avviato la progressiva integrazione della tecnologia NEUTREC® all'interno di un nuovo "brand name" globale, denominato SOLVAir® Solutions; la missione principale di SOLVAir® Solutions è quella di offrire e di sviluppare costantemente soluzioni ambientali competitive e sostenibili per il contenimento delle emissioni in atmosfera e per i residui associati, attraverso un insieme di prodotti, servizi, tecnologie e sistemi di trattamento.

Pertanto, in Europa la tecnologia NEUTREC®, basata sull'utilizzo del Bicarbonato di Sodio BICARR, sarà progressivamente integrata all'interno di SOLVAir® Solutions, come processo SOLVAir® con bicarbonato.

L'elevata ed indubbia valenza ambientale dell'impianto risulta, quindi, intrinsecamente correlata alla sua finalità produttiva, consistente principalmente nel recupero di un flusso di materiale, che altrimenti verrebbe interamente destinato a semplice smaltimento presso discariche autorizzate.

In tal senso, all'interno dello stabilimento, trova proprio attuazione quell'intento di massimizzazione e ottimizzazione delle operazioni di valorizzazione di sottoprodotti e scarti industriali posto alla base delle più attuali normative e direttive comunitarie, nazionali e regionali.

In dettaglio, l'attuale stabilimento Solval S.p.A, implementa un sistema di recupero dei Sali contenuti nei PSR mediante processi di separazione e purificazione chimico-fisici che danno origine ad una soluzione salina depurata riciclabile, da avviarsi ai cicli di produzione del Carbonato di Sodio all'interno del limitrofo stabilimento Solvay.

In tal modo, si effettua il recupero del 90% circa dei rifiuti che, come accennato, altrimenti verrebbero inviati in discarica.

Il processo SOLVAL® è realizzato in un impianto situato nel comune di Rosignano Marittimo, nella frazione di Rosignano Solvay, in provincia di Livorno, tale sito è di proprietà di "Solvay Valorizzazione Alkali - SOLVAL SpA".

I prodotti sodici residui provenienti dai vari impianti di termovalorizzazione vengono sottoposti ad un trattamento fisico-chimico atto a produrre una salamoia acquosa di concentrazione salina prossima alla saturazione.

Questa salamoia, come già accennato, verrà impiegata come integrazione della materia prima necessaria al contiguo stabilimento Solvay per la produzione di carbonato di sodio, tramite il notorio "processo Solvay" altrimenti noto come "processo ammoniaca-soda".

In questa sezione si riporta una descrizione dell'impianto esistente oggi a SOLVAL, in modo da rendere esaustivo il quadro in cui si andrà ad introdurre la realizzazione del progetto in oggetto.

Punti chiave del processo:

- La percentuale di rifiuto effettivamente recuperata è rappresentata dalla porzione solubile dei PSR che, mediamente, rappresenta il 90% – 95% del rifiuto tal quale.
- Il trattamento di recupero genera un rifiuto ultimo, necessariamente da smaltire in discarica, che rappresenta soltanto circa il 10% – 20% dei PSR tal quali, da tenere presente che di questo, circa la metà è costituita da acqua di imbibizione fatalmente trattenuta nella fase di filtrazione.
- La salamoia finale recuperata dal processo, è impiegata come materia prima nella produzione industriale di Carbonato di Sodio, consentendo di conseguenza, la riduzione dello sfruttamento delle corrispondenti fonti naturali di materia prima (giacimenti di Salgemma di Saline di Volterra).

Composizione chimica dei PSR

La composizione dei PSR cambia nel tempo ed a seconda dell'impianto di provenienza, perché ovviamente essa dipende sia dalla qualità dei rifiuti bruciati nei differenti inceneritori che dalla conformazione dei singoli sistemi di trattamento fumi, per quest'ultimi non è irrilevante la tipologia ed efficienza degli impianti di filtrazione.

Anche il rapporto di dosaggio tra Bicarbonato di Sodio e carbone attivo rappresenta una variabile che influenza la composizione dei PSR.

Questo, è uno dei punti centrali della gestione della qualità dei prodotti che se ne ottengono e del dosaggio dei reagenti nel processo.

Non si può parlare quindi, in generale, di una specifica composizione, piuttosto di una stima delle composizione medie dei PSR come riportata nella seguente tabella.

<i>Aspetto</i>	<i>Polvere finissima Color grigio</i>
<i>Cloruri- NaCl</i>	<i>50%-60%</i>
<i>Solfati- Na₂SO₄</i>	<i>10%-20%</i>
<i>Carbonato- Na₂CO₃</i>	<i>15%-30%</i>
<i>Bicarbonati- NaHCO₃</i>	<i><2%</i>
<i>Metalli</i>	<i>(0.1- 500) mg/kg cad.</i>
<i>Insolubili</i>	<i>5%-10%</i>

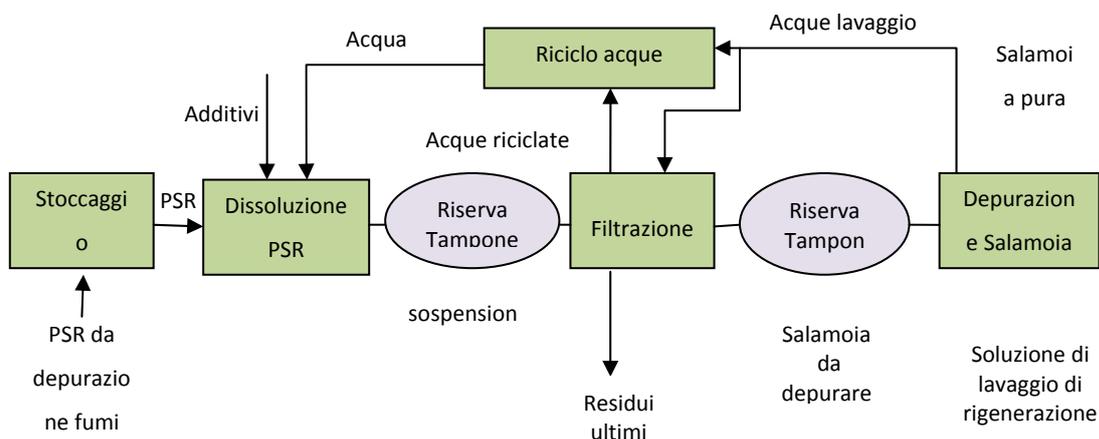
Descrizione Processo

L'impianto SOLVAL è suddiviso in due linee di produzione, *Linea1* e *Linea 2*, tale suddivisione è resa necessaria dalle differenti composizioni dei PSR in ingresso nei due casi.

La composizione è sostanzialmente differente poiché i PSR provengono da impianti che bruciano rifiuti di differente natura.

In Linea1 infatti vengono trattati i PSR provenienti da centrali termoelettriche dalla termovalorizzazione di rifiuti urbani, i quali hanno un elevato contenuto di metalli pesanti, richiedono quindi un trattamento specifico per la loro rimozione, mentre l'alimentazione alla Linea 2 è costituita da PSR derivanti dalla combustione di rifiuti con contenuto di metalli decisamente ridotto.

Nello schema a blocchi è riportato il generico processo:



L'articolazione dell'impianto su due linee consente di modulare al meglio le operazioni di recupero dei PSR, garantendo comunque caratteristiche della salamoia prodotta costantemente adeguate alle specifiche richieste dal ciclo produttivo della Sodiera in stabilimento Solvay, che utilizza la suddetta salamoia in sostituzione di corrispondente salgemma estratto.

Si riporta di seguito una breve descrizione del ciclo produttivo realizzato dall'impianto SOLVAL®, suddiviso nelle due Linee di produzione

Linea 1

Questa linea è prioritariamente dedicata al trattamento di PSR prodotti da termovalorizzatori di rifiuti urbani o industriali che per la natura dei rifiuti inceneriti, possono contenere metalli pesanti in concentrazioni rilevanti.

Il PSR arriva all'impianto dai siti di incenerimento tramite autocisterne, qui viene scaricato all'interno di quattro sili posizionati in corrispondenza della porzione meridionale dello stabilimento.

La movimentazione del PSR dal mezzo di trasporto ai sili di stoccaggio è realizzata mediante trasporto pneumatico. In fase di trasferimento in sili di stoccaggio, il PSR viene campionato ed analizzato in laboratorio (interno all'impianto) per controllarne la corrispondenza con le specifiche SOLVAL®.

Silo di stoccaggio	Volume (m³)	Capacità di stoccaggio (t)
T041/1	200	70
T041/2	200	70
T041/3	175	61
T041/4	150	53

Sili di stoccaggio PSR in ingresso – Linea 1

Dallo stoccaggio nei sili, i PSR vengono prelevati ed inviati ad una prima riserva di pre-dissoluzione, la fase di dissoluzione è suddivisa in due parti, la prima in cui si ha una dissoluzione preliminare e la seconda in cui si ottiene una dissoluzione definitiva dei sali in acqua.

Lo scopo è quello di creare una soluzione salina omogenea contenente i sali che si desidera recuperare (NaCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃) per poi far precipitare la maggior parte possibile dei metalli pesanti contenuti nel prodotto di partenza sotto forma di composti insolubili.

Il PSR viene scaricato dal fondo di ciascun silo attraverso un sistema di coclee che alimentano una tramoggia dotata di celle di carico. Una volta riempita la tramoggia, il PSR

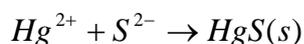
viene dosato a mezzo coclea in un primo dissolutore dove viene disciolto con acqua industriale e con acqua riciclata dalle sezioni successive dell'impianto.

In serie al primo dissolutore ne è posto un secondo in modo da aumentare i tempi di permanenza favorendo così la reazione. La sospensione ottenuta nel secondo dissolutore passa poi in un terzo, dove vengono addizionati alla sospensione i seguenti additivi

:

<i>Solfuro di Sodio</i>
<i>Silicato di Sodio</i>
<i>Cloruro Ferroso</i>
<i>Soda Caustica</i>
<i>Acido Cloridrico</i>

Solfuro di Sodio, per permettere la precipitazione dei metalli pesanti come solfuri;



Silicato di Sodio, con la funzione di formare composti insolubili con i metalli anfoteri presenti nella sospensione (silico/alluminati o silico/zincati);



Cloruro Ferroso, con l'effetto di ridurre l'eventuale Cromo esavalente solubile ed ottenere Cromo trivalente insolubile nelle condizioni di processo;



Soda Caustica NaOH (30%);

Acido Cloridrico HCl (20%).

Le sostanze NaOH e HCl hanno la funzione di regolare in continuo il pH della soluzione e riportarlo al valore ottimale (circa 11,2), in tali condizioni, infatti, si ottiene una precipitazione esaustiva della maggioranza dei metalli pesanti sotto forma dei corrispondenti solfuri e/o idrossidi.

La regolazione degli additivi è realizzata mediante pompe volumetriche a membrana e a pistoni, il reattore è dotato di un misuratore di pH, attraverso il quale si regola il dosaggio di NaOH e HCl. La sospensione ottenuta nei reattori di dissoluzione viene alimentata con portata costante in una riserva polmone agitata, in cui si mantiene omogenea la sospensione acquosa così ottenuta.

A seguire la soluzione contenente precipitati è inviata alla sezione di filtrazione in cui vengono rimossi i composti precipitati nella sezione di reazione, essi vengono separati, poiché insolubili, dalla soluzione.

La riserva polmone che riceve la sospensione in arrivo dai dissolutori alimenta un filtropressa. La filtrazione produce una soluzione acquosa limpida contenente principalmente NaCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃ e NaHCO₃ ed un solido (denominato "cake") che rappresenta il rifiuto ultimo generato dal processo-

La fase solida in sospensione nella soluzione che alimenta il filtropressa, non è costituita esclusivamente dai metalli precipitati nella dissoluzione, anzi il componente principale del cake è il carbone attivo usualmente iniettato nei fumi di inceneritori, contestualmente al bicarbonato di sodio. Sono presenti nel cake, inoltre, ridotte quantità di ceneri volanti, non trattenute dal primo step di filtrazione dei fumi.

La loro presenza nei PSR è tanto più elevata se il primo step di filtrazione dei fumi, anziché utilizzare filtri a maniche, adotta cicloni o elettrofiltri.

Il filtropressa lavora in discontinuo ed è costituito essenzialmente da una serie di elementi filtranti disposti verticalmente l'uno accanto all'altro, ciascuno rivestito da ambo i lati da una tela filtrante. Gli spazi liberi tra ogni elemento filtrante consentono il passaggio del liquido filtrato attraverso la trama delle tele.

Durante la filtrazione la batteria di tele viene compressa in modo da garantire la tenuta perfetta di ogni elemento. La prima fase di filtrazione prevede il ricircolo della soluzione filtrata finalizzato ad accumulare uno strato minimo di materie insolubili per ottimizzare l'efficienza di filtrazione. Mano a mano che la filtrazione procede, sulla superficie di ciascuna tela si forma un pannello di materiale insolubile che incrementa l'efficienza.

. Il processo di filtrazione si interrompe quando la perdita di carico dovuta all'accumulo di materie insolubili sulle tele riduce eccessivamente la portata della soluzione filtrata.

Terminata questa operazione il pannello di rifiuto trattenuto dalle tele è lavato con acqua e parzialmente asciugato per insufflaggio di aria. Le acque di lavaggio sono inviate verso la riserva delle acque di riciclo per essere in seguito reinviolate verso il primo dissolutore.

Il filtropressa viene infine aperto automaticamente, allontanando tra loro le piastre per consentire lo scarico del residuo solido trattenuto in forma di "pannelli" solidi friabili. Essi costituiscono il rifiuto ultimo dell'impianto.

Il cake contiene una percentuale di acqua residua nell'ordine del 40% - 50% del proprio peso. Il lavaggio del cake con acqua consente di abbattere la concentrazione delle sostanze solubili che lo imbibiscono, facilitandone il conferimento in discarica.

Una riserva tampone inserita a monte del fliropressa permette di collegare il funzionamento continuo della fase di dissoluzione e precipitazione con il funzionamento discontinuo della fliropressa.

A valle della fase di filtrazione è presente una riserva tampone che consente di collegare il funzionamento discontinuo della fliropressa al funzionamento in continuo del successivo settore di depurazione della salamoia.

La salamoia risultante dalla fliropressatura richiede, infatti, di essere depurata ulteriormente, affinché la sua composizione finale possa rispettare le specifiche di accettazione dell'impianto di produzione del carbonato di sodio col processo Solvay.

Questa fase di depurazione fine, è esplicata attraverso il passaggio in quattro colonne in serie di diversa tipologia e scopo.

La prima è un filtro a sabbia, esso ha la funzione di depurare la salamoia da eventuali residue tracce di materie in sospensione non segregate dalla filtrazione precedente. La rigenerazione del filtro a sabbia è effettuata in controcorrente: consiste in un preliminare degasaggio con aria compressa (< 0,5 bar garantito da una guardia idraulica), un lavaggio controcorrente con acqua per allontanare la maggior parte dei solidi distaccati, un lavaggio acido per raffinare la pulizia della sabbia e un lavaggio finale con acqua per allontanare l'acidità residua.

Le acque di rigenerazione sono inviate nella riserva delle acque di riciclo.

La seconda colonna è riempita con carboni attivi; ha la funzione di catturare eventuali composti organici residuali presenti nella salamoia.

Le ultime due colonne sono riempite con resine a scambio ionico, del tipo cationico bivalente, con la funzione di abbattere ulteriormente la concentrazione degli ioni metallici non precipitati in modo quantitativo nella fase di dissoluzione, consentendo alla salamoia il rispetto delle specifiche di qualità.

Le due colonne a resine scambiatrici sono collegate in serie, la prima della quali è in esercizio mentre la seconda opera come guardia. Sono dotate di un analizzatore di processo in linea che determina la concentrazione totale di metalli pesanti in soluzione in uscita dalle colonne.

Quando la concentrazione totale di metalli pesanti uscenti dalla colonna di lavoro risulta superiore alla soglia di allarme, la colonna viene esclusa dal processo e posta in rigenerazione.

Durante la fase di rigenerazione la colonna che fungeva da guardia viene messa in esercizio.

Al termine della rigenerazione, la colonna rigenerata viene rimessa in servizio a valle di quella di lavoro, assumendo quindi la funzione di guardia.

La rigenerazione delle colonne a resina avviene in controcorrente. Le acque di rigenerazione e quelle di lavaggio successivo finiscono nella riserva delle acque di riciclo.

La salamoia chiara e depurata in uscita dal comparto di depurazione viene stoccata in un'apposita riserva di accumulo e da qui inviata, tramite collegamenti diretti e organi di pompaggio, verso il vicino impianto Solvay dove verrà impiegata come materia prima per il ciclo di produzione di carbonato di sodio.

Tutte le soluzioni di rigenerazione delle resine e tutte le acque di lavaggio, nonché quelle derivanti da eventuali perdite o sversamenti accidentali sono raccolte in apposita riserva interrata e riciclate nel processo in corrispondenza della sezione di dissoluzione.

L'intera Linea 1 non comporta, dunque, alcuno scarico liquido diretto di origine industriale.

Linea 2

Questa linea è dedicata al recupero di PSR provenienti da particolari impianti d'incenerimento che trattano rifiuti la cui composizione dà luogo a fumi non contaminati da metalli pesanti e che non necessitano di una purificazione ulteriore, successivamente alla dissoluzione e reazione-

In Linea 2 le fasi di processo in cui si articola la depurazione di questo tipo di PSR sono essenzialmente tre.

Il funzionamento di questa linea, a differenza della linea 1, è in discontinuo, i PSR vengono stoccati in due silos all'esterno del capannone in corrispondenza della porzione settentrionale dello capannone, in cui sono ospitate entrambe le linee, dai silos, sempre per movimentazione pneumatica vengono alimentati i PSR al trattamento, dopo essere stati analizzati.

Le operazioni di caricamento dei silos sono del tutto analoghe a quelle descritte per la Linea 1.

Per evitare qualsiasi tipo di rilascio di polveri nell'atmosfera durante le fasi di riempimento dei silos di stoccaggio, questi sono dotati di un comune filtro a maniche, in acciaio sinterizzato, dotato di lavaggio automatico e temporizzato in controcorrente d'aria.

Nella prima sezione di processo vengono solubilizzati i sali da recuperare e viene fatta precipitare la maggior parte possibile di metalli pesanti contenuti nel prodotto di partenza sotto forma di composti insolubili: Per questi specifici PSR, il contenuto di metalli pesanti è estremamente esiguo ed è costituito essenzialmente da Zinco.

Il PSR viene scaricato dal fondo di ciascun silo attraverso un sistema di coclee ed alimentato in una tramoggia di carico dalla quale viene dosato, nell'unico reattore dove viene disciolto con una miscela di acqua industriale ed acqua riciclata dalle sezioni successive dell'impianto.

I reagenti che vengono utilizzati sono:

- *Silicato di Sodio*, con la funzione di formare composti insolubili con i metalli anfoteri presenti nella sospensione;
- Soda Caustica (soluzione al 50%). Il dosaggio della soda caustica in questa fase ha il compito di regolare il pH della soluzione al valore ottimale (circa 11,0), per garantire la precipitazione della maggior parte possibile dei metalli pesanti in forma di idrossidi.

-

La sospensione ottenuta nel reattore di dissoluzione viene alimentata, con portata costante alla riserva polmone agitata.

Dopo di che, il trattamento continua con una fase di filtrazione meccanica attraverso un filtropressa dedicato, avente dimensioni ridotte rispetto a quello della linea 1.

Da qui si ottengono due fasi distinte: la fase liquida, che costituisce la salamoia recuperata e la fase solida, rappresentata dal “cake” destinato a smaltimento finale.

La fase liquida è una soluzione acquosa limpida, pronta per essere inviata – come per la salamoia prodotta dalla linea 1 - direttamente verso il vicino impianto Solvay per essere utilizzata nel ciclo di produzione del Carbonato di Sodio.

La fase solida ottenuta dalla filtrazione della sospensione proveniente dal settore di dissoluzione, invece costituisce un solido composto principalmente da idrossidi metallici, da destinare a smaltimento.

Il filtropressa lavora in discontinuo. La Linea 2 non necessita del settore di depurazione della salamoia su colonne a resine scambiatrici.

Tutte le acque di lavaggio sono raccolte e riciclate verso il settore dissoluzione. Anche la Linea 2 non comporta, dunque, alcuno scarico liquido diretto verso l'esterno.



Campioni del materiale trattato all'interno dell'impianto di produzione. Da sinistra a destra: PSR in ingresso, sospensione ottenuta a valle della dissoluzione, salamoia depurata, residui insolubili (“cake”, residuo ultimo).

1.2.3 Processo ENEL®

Qualche cenno sull'azienda ENEL può essere utile per inquadrare il quadro in cui si va ad inserire il progetto in oggetto.

ENEL è infatti la più grande azienda produttrice di energia elettrica in Italia, con una capacità installata di circa 40.400 MW e una produzione di 84 TWh, la sua rilevanza a livello nazionale, ha portato questa azienda allo sviluppo di una produzione sempre maggiore di

energia, concretizzatasi attraverso una fitta rete di centrali distribuite su tutto il territorio nazionale.

In Italia, la produzione di energia elettrica avviene in gran parte grazie all'utilizzo di fonti non rinnovabili (come il carbone, il petrolio e il gas naturale) e in misura minore con fonti rinnovabili (come lo sfruttamento dell'energia geotermica, dell'energia idroelettrica, e dell'energia eolica).

Tra le fonti di energia non rinnovabile, il Carbone, per le sue caratteristiche di disponibilità, sicurezza di approvvigionamento, competitività, e' il combustibile primario nella generazione di energia elettrica nel mondo ed in Europa.

Infatti a livello mondiale l'energia derivante da carbone come materia prima si attesta intorno al 39%; all'interno dei 27 stati membri dell'Unione Europea è il 33%.

Per il futuro è prevista una forte crescita della produzione di energia elettrica da carbone, sostenuta soprattutto da Cina e India, due paesi ad elevata densità demografica, che sono in accelerazione per quanto concerne lo sviluppo economico ed industriale. Ne consegue un prevedibile aumento della domanda di energia nei prossimi anni.

Altrettanto notevole è tuttavia l'innovazione tecnologica degli impianti, che consente oggi ad ENEL un'efficienza energetica superiore, con emissioni molto ridotte. In particolare gli investimenti nelle tecnologie del "carbone pulito" effettuate in Italia, consentono oggi a ENEL di proporre impianti di nuova generazione con standard di eccellenza ambientale tra i più elevati in assoluto.

Ad esempio, la centrale da 1.980 MW di Torrevaldaliga Nord, inaugurata nel luglio 2008 presso Civitavecchia, è una tra le più avanzate al mondo: i sistemi di trasporto e di movimentazione del carbone sono completamente confinati (il combustibile non entra mai in contatto con l'ambiente esterno) e le emissioni sono state ridotte fino all'88% rispetto al precedente impianto ad olio combustibile che ha rimpiazzato.

Descrizione centrale ENEL a carbone

La prima fase nella produzione di energia in una centrale termoelettrica alimentata a carbone o ad olio combustibile consiste nella generazione di vapore.

Il calore rilasciato dalla combustione del carbone produce vapore ad elevata temperatura che alimentando dei turboalternatori genera energia elettrica.

I fumi derivanti dalla combustione del carbone, una volta rilasciato il loro calore nel generatore di vapore, vengono inviati al camino previo trattamento di denitrificazione, rimozione polveri e desolforazione, dove si rimuovono rispettivamente Ossidi di Azoto, polveri sospese e Biossido di Zolfo.

L'acqua ottenuta per condensazione viene riciclata al generatore di vapore. L'energia prodotta dall'alternatore viene innalzata di voltaggio a 380 kV, per essere immessa nella rete elettrica.

Riduzione dell'impatto ambientale.

A seguito della normativa europea e dell'obiettivo aziendale di ridurre l'impatto ambientale, ENEL è stata in prima linea nella installazione di impianti per la rimozione / riduzione dell'Ossido di Azoto (DeNOx), precipitatori elettrostatici per la rimozione di ceneri volanti (Particolato) e impianti per la rimozione / riduzione di Ossido di Zolfo (DeSOx).

L'attenzione di ENEL verso l'ambiente e il territorio è ormai una realtà consolidata, ed è divenuta un punto di forza strategico, dato il valore aggiunto che questi trattamenti apportano ed all'elevata valenza sociale che ne consegue.

Una delle ultime decisioni prese da ENEL in questa ottica è stata quella di aderire volontariamente al progetto "Zero Liquid Discharge" (scarico liquido zero - ZLD). Questo progetto si pone l'obiettivo di ridurre al minimo lo sfruttamento delle risorse idriche attraverso il totale riciclaggio interno delle acque reflue.

ENEL ha declinato questo obiettivo trattando opportunamente le acque reflue per poi riutilizzarle interamente all'interno dei propri processi industriali.

Per far questo, ENEL ha realizzato e messo in esercizio dei sistemi evaporativi per il riciclo della fase acquosa dai propri processi, recuperandola dai reflui del Trattamento Spurghi di Desolfurazione (TSD), in 3 delle sue centrali:

- Brindisi,
- Torrevaldaliga (Civitavecchia),
- La Spezia,

I fumi prodotti dalla combustione, contengono, Biossido di Carbonio (CO₂), Ossido di Carbonio (CO), Ossidi di Azoto (NO_x), Ossidi di Zolfo (SO₂) e polveri.

La configurazione tipica del processo di trattamento fumi di una centrale termoelettrica alimentata a carbone prevede i seguenti step di process:

- Rimozione di Ossidi di Azoto - DeNOx: il sistema di denitrificazione riduce ad Azoto elementare gli Ossidi di Azoto presenti nei gas di scarico della caldaia, attraverso un processo chimico che utilizza Ammoniaca gassosa.

L'insieme di NO e di NO₂, combinazioni degli Ossidi di Azoto maggiormente pericolosi per l'ecosistema derivano gli NO_x, i costituenti chiave per spiegare la reazione fotochimica ossidante che conduce alla formazione di smog.

L'abbattimento degli NO_x avviene nell'impianto di denitrificazione, attraverso la riduzione selettiva catalitica (SCR). Essa consiste nell'aggiunta di un agente riducente allo stato liquido o gassoso (generalmente Ammoniaca) nei gas di scarico in presenza di un catalizzatore. Il riducente reagisce con gli NO_x all'interno dei gas di scarico formando H₂O (vapore acqueo) e N₂ (gas Azoto).

Le reazioni chimiche che avvengono sono le stesse che avvengono nel processo non catalitico, ma la presenza di catalizzatore permette che la reazione avvenga a temperature minori e con rendimenti di riduzione più elevati (circa 80%). Il catalizzatore può essere costituito da un supporto sulla cui superficie porosa è disperso un ossido metallico (generalmente Vanadio) in grado di catalizzare la reazione.

- Rimozione parti polverulente - Captatori Elettrostatici: apparecchiature in grado di bloccare le particelle e trattenere oltre il 99,9% del particolato totale. I fumi prodotti dalla combustione vengono in primo luogo fatti passare attraverso dei captatori elettrostatici per il contenimento delle polveri in uscita dal camino.

I precipitatori elettrostatici operano sottoponendo i fumi ad un campo elettrico molto intenso (10.000 - 20.000 Volt). In queste condizioni si vengono a creare molte coppie ioni-elettroni all'interno dei gas.

Gli ioni (positivi) verranno attratti dall'elettrodo negativo (elettrodo di scarica), mentre gli elettroni tenderanno a muoversi verso l'elettrodo positivo (elettrodo di captazione), e tenderanno a venire "catturati" da molecole particolarmente elettronegative, come gli Ossidi di Zolfo e l'Ossigeno. Si formano così degli ioni negativi, che tendono, per una maggiore stabilità, ad essere adsorbiti dalle particelle di particolato presenti nei fumi. Questo effetto è detto "effetto corona". Il particolato neutro non subisce la presenza di un campo elettrico, viene così caricato e tende a dirigersi verso l'elettrodo di captazione dove perde la sua carica e cade lungo le pareti del precipitatore.

- Rimozione di Ossidi di Zolfo - DeSO_x: il sistema di desolfurazione limita il contenuto di Biossido di Zolfo, presente nei gas di combustione, prima di inviarli alla ciminiera. L'impianto di desolfurazione fumi (DeSO_x) consente l'abbattimento della SO₂ derivante dalla combustione di Carbone.

Il processo di abbattimento è basato sul sistema di assorbimento ad umido del tipo calcare/gesso, è una tecnologia molto diffusa a livello mondiale; questo è dovuto all'elevata efficienza di abbattimento della SO₂ ed all'elevata affidabilità.

Attualmente gli impianti di desolforazione del tipo a umido a calcare (o calce/gesso) sono quelli più largamente diffusi e coprono circa l'80% di tutta la potenza installata, dotata di desolforatori.

Il principio di funzionamento di un tipico desolforatore a calcare/gesso è semplice:

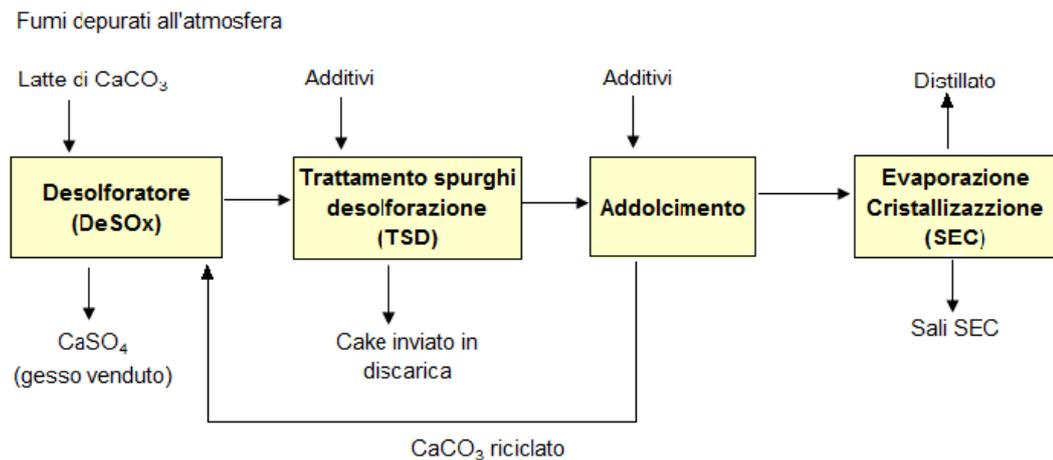
- I fumi, in uscita dal precipitatore elettrostatico, sono inviati ad uno scambiatore di calore rigenerativo dove subiscono un primo raffreddamento.
- Vengono poi inviati ad un pre-scrubber in cui vengono saturati con vapore d'acqua per l'abbattimento del particolato residuo, dei cloruri e dei fluoruri presenti.
- I fumi provenienti dal pre-scrubber entrano in una torre di assorbimento dove avviene l'abbattimento della SO₂, la quale viene catturata dal liquido di lavaggio (sospensione acquosa di CaCO₃ finemente macinato – "latte di calcare") andando a formare Solfiti e Solfati di Calcio. La portata di calcare additiva nella torre viene regolata in funzione del carico di SO₂ presente nei fumi in entrata al desolforatore e dall'efficienza desiderata.
- Dalla parte inferiore della torre viene insufflata aria allo scopo di ossidare i solfiti e poter ottenere solfati e quindi gesso caratterizzato da una certa purezza commerciale.
- Dalla sentina della torre viene estratta una sospensione ricca di cristalli di Solfato di Calcio in via di formazione (CaSO₄ x 2H₂O) che viene inviata alla sezione di filtrazione dei solidi, dalla quale l'acqua di recupero viene mandata al settore di trattamento degli spurghi (TSD) posto a valle della torre di assorbimento ed eventualmente miscelata con acqua industriale di reintegro.
- I fumi depurati proseguono verso uno scambiatore rigenerativo dove vengono portati alla temperatura ottimale per poter essere immessi nell'atmosfera.

Formazione dei PSS.

Il processo sviluppato da ENEL, consiste nel trattare il fluido risultante dal processo di desolforazione mirato a recuperare tutta l'acqua. Tale processo produce inevitabilmente un rifiuto, costituito dalla componente solubile di tale fluido che, in forma di solido cristallino, deve necessariamente essere inviato a recupero/riciclaggio o smaltimento.

Qui di seguito è riportato uno schema generale del processo di trattamento liquidi generati dalla desolforazione dei fumi, in particolare esso è costituito dalle seguenti sezioni:

1. Settore di trattamento spurghi desolforatore (TSD);
2. Settore addolcimento;
3. Settore evaporazione/cristallizzazione (SEC);
4. Stoccaggio dei Sali da recuperare.



Il settore TSD - "Trattamento Spurghi Desolforazione" è stato progettato per trattare i reflui provenienti dall'impianto di desolforazione e, in particolare, gli spurghi dei circuiti di pretrattamento dei fumi in uscita dai captatori elettrostatici e di assorbimento dell'SO₂. Tutti gli scarichi, contenenti principalmente solfati, vengono raccolti in un'opportuna rete ed inviati all'impianto di trattamento spurghi.

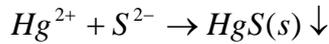
Il settore SEC - "Evaporazione/Cristallizzazione" è la componente che si è resa necessaria per la realizzazione del progetto ZLD. Il settore "Addolcimento" si è reso necessario per pretrattare adeguatamente la soluzione che alimenta il settore SEC.

Trattamento spurghi desolforazione

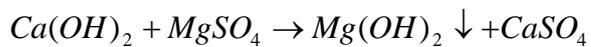
L'obiettivo principale di questo settore è di abbattere i metalli pesanti, Magnesio e altre sostanze provenienti dal settore di desolforazione.

Prima fase

- Aggiunta Na_2S . Il Solfuro di Sodio, reagisce con i metalli pesanti e favorisce la loro precipitazione come Solfuri. I Solfuri sono composti, con prodotto di solubilità molto basso, per cui precipitano senza alcun problema.



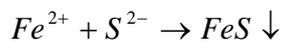
- Aggiunta $\text{Ca}(\text{OH})_2$. L'Idrossido di Calcio, aumenta il pH della soluzione e favorisce la precipitazione del Magnesio sotto forma di Idrossido $\text{Mg}(\text{OH})_2$.



- Aggiunta FeCl_3 (polielettrolita). Effetto adiuvante sulla flocculazione.

Seconda fase

- Aggiunta FeCl_2 . Il Cloruro Ferroso, in ambiente basico, favorisce l'inertizzazione dell'eccesso di Na_2S .



L'eccesso di Ferro, essendo in ambiente basico, si trasforma in idrossido e precipita.

- Aggiunta di Polielettrolita. Effetto adiuvante per la precipitazione

Alla fine di questa linea, è situato un decantatore e un filtro pressa per la separazione finale. Il liquido chiaro viene inviato al successivo settore di addolcimento.

Settore di addolcimento:

La durezza dell'acqua, è indicata essenzialmente attraverso il suo contenuto di ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} . La durezza non crea problemi per l'uso potabile, però può creare problemi per particolari applicazioni industriali, essendo all'origine della formazione di incrostazioni, pertanto in alcuni casi è necessario rimuoverla.

1. Metodi per scambio ionico.

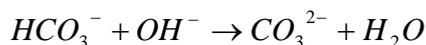
Si basa sulla sostituzione di ioni di Calcio e Magnesio con ioni di Sodio, che formano sali molto più solubili, anche a temperature elevate. Per ottenere questo, l'acqua da addolcire viene fatta passare attraverso colonne di resine a scambio ionico.

2. Metodi per precipitazione

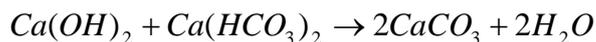
Il liquido in uscita dal settore TSD, contiene un elevato tenore di Calcio, per questa ragione è alimentato ad un settore di addolcimento in cui si rimuove la maggior parte di Ca e Mg sottoforma di Sali precipitati.

Il metodo impiegato da ENEL per l'addolcimento è quello della Calce-Soda, che è il metodo per precipitazione più semplice. Nel processo vengono utilizzati come reagenti, la cosiddetta "Calce spenta" ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e la cosiddetta "Soda" (Na_2CO_3):

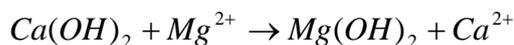
I Bicarbonati presenti reagiscono con gli Idrossidi messi a disposizione dal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ secondo la reazione:



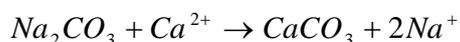
I Carbonati così formati reagiscono con il Calcio presente nell'acqua ed, eventualmente, anche con quello aggiunto.



Dato che l'Idrossido di Magnesio è molto meno solubile del Carbonato, gli ioni Magnesio vengono precipitati dalla Calce:



▪ La durezza permanente, a questo punto è costituita solo da ioni Ca^{2+} e viene abbattuta con il Na_2CO_3 , tramite la reazione:



Il carbonato di calcio precipita, essendo poco solubile.

L'acqua in uscita dall'addolcimento, è in parte riciclata a monte del processo e in parte alimentata al settore SEC.

All'uscita dall'addolcitore, si ha l'aggiunta di una soluzione di HCl necessaria per abbassare il pH a circa 8,3. Lo scopo di questa operazione è quello di minimizzare la sovrapposizione dei fenomeni di precipitazione di carbonati a valle dell'addolcimento.

Settore di evaporazione e cristallizzazione dei Sali (SEC):

Il settore SEC, è dove avviene la concentrazione del liquido (salamoia) derivante dalla zona di addolcimento e la contestuale cristallizzazione dei sali.

1. Aumento della concentrazione salina della salamoia in un evaporatore a film cadente;
2. Cristallizzazione del sale in un cristallizzatore "flash" a circolazione forzata con un condensatore esterno.

Negli evaporatori a film cadente l'ebollizione avviene all'interno dei tubi dello scambiatore di calore. Il movimento del liquido all'interno dello scambiatore è dovuto alla gravità, quindi discendente.

In genere gli evaporatori a film consentono coefficienti di scambio molto elevati.

Per ottimizzare i consumi energetici, a monte della concentrazione, la salamoia viene preriscaldata in uno scambiatore di calore a piastre e la soluzione in uscita dall'evaporatore passa attraverso un idro-ciclone prima di essere alimentata al cristallizzatore.

In uscita dal cristallizzatore, i cristalli salini sono separati dalle acque madri per filtrazione attraverso un nastro pressa. La componente solida isolata sul filtro non viene lavata. Il tenore medio di umidità di questo sale varia entro il 20÷40%.

Stoccaggio dei Sali da recuperare

Il sale SEC si presenta come un solido umido, cristallino, non pulverulento, che tende a formare agglomerati friabili. La colorazione può variare tra il bianco ed un giallo pallido.

1.3 Progetto impianto trattamento PSS-ENEL in SOLVAL®

Adesso che sono note le caratteristiche di tutti i processi implicati, si può evincere da dove nasce l'interesse dei due soggetti coinvolti nel creare una collaborazione.

SOLVAL si occupa già del recupero di salamoia da residui solidi derivanti dal trattamento dei fumi con il processo NEUTREC.

ENEL adotta un metodo di depurazione dei propri fumi che genera un residuo solido differente dai PSR, sino ad oggi trattati in SOLVAL, ma che ha caratteristiche simili e per certi aspetti anche più interessanti.

I PSS infatti derivano da un trattamento che elimina a monte i metalli pesanti dal residuo solido. Nelle aziende che generano PSR questo non avviene.

Conseguentemente nel progetto per il trattamento dei PSS non sarà necessario prevedere l'impiego di apparecchiature costose e complicate, quali colonna a scambio ionico o a carbone attivo, questo è un primo aspetto interessante.

Inoltre dato il trattamento che ENEL realizza sui fumi, il residuo solido che si genera, Sali SEC, ha caratteristiche simili a quelle dei PSR, poiché i fumi vengono trattati con CaCO_3 ,

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, FeCl_2 e FeCl_3 ed Na_2CO_3 , tutte sostanze similari a quelle utilizzate sui fumi per la generazione dei PSR, o nell'impianto SOLVAL poi, per la rimozione dei metalli pesanti.

Questo genera quindi una potenziale affinità che unitamente all'adesione di ENEL al progetto ZLD, hanno provocato la nascita dell'impianto SOLVAL per il trattamento di PSS-ENEL.

2 IMPIANTO PSS-ENEL

2.1 Introduzione progetto nuovo impianto PSS-ENEL

Il progetto di questo nuovo impianto di trattamento, che andrà ad inserirsi all'interno del contesto SOLVAL, è stato realizzato grazie ad una collaborazione intrapresa tra la Facoltà di Ingegneria Chimica di Pisa - Dipartimento di Ingegneria Civile ed Industriale e Solvay Chimica Italia S.p.A.

Tra i due soggetti, esiste una convezione che dura ormai da qualche anno e che ha portato entrambe, al raggiungimento di ottimi risultati dal punto di vista sia della formazione che dello sviluppo industriale.

In un primo studio approfondito, svolto invece dalla Facoltà di Chimica Analitica dell'Università di Pisa, sono state analizzate le composizioni e caratteristiche dei sali PSS, su cui si basa la realizzazione impiantistica che ne consegue.

In base alle diverse condizioni operative delle cinque centrali aderenti al " Progetto ZLD - Zero Liquid Discharge", è stato concordato con ENEL di effettuare campionamenti e analisi solo su tre di queste: La Spezia, Torrevaldaliga e Sulcis.

Le analisi fatte in precedenza, evidenziano la presenza di metalli alcalini e metalli alcalino-terrosi e solfati, da cui deriva che i sali SEC - PSS sono costituiti da una parte solubile e una parte insolubile.

Dai risultati ottenuti in questa prima fase, si è osservato una notevole differenza nella composizione dei sali tra i diversi impianti; ciò è dovuto alle diverse condizioni di gestione degli impianti da cui sono generati. Gli stessi dati sono stati utilizzati per calcolare una probabile composizione dei sali, da cui è risultato infatti che la centrale "Torrevaldaliga Nord" è quella che evidenzia la composizione più favorevole al processo di recupero SOLVAL®.

Per questo motivo l'indagine successiva si è focalizzata sui Sali SEC derivanti dalla centrale di "Torrevaldaliga Nord".

2.1.1 Descrizione fasi preliminari

Per la realizzazione del progetto in oggetto, sono state valutate nel tempo due ipotesi, la prima delle quali avrebbe previsto una modifica sostanziale dell'impianto. Per tale modifica erano già stati richiesti i permessi necessari per i quali era stata stilata una nuova relazione tecnica, per l' Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA), un documento che regola le

modifiche impiantistiche, affinché queste non abbiano un dannoso impatto ambientale sul territorio.

Le modifiche tecnico-gestionali previste in impianto prevedevano un aumento di capacità produttiva da 17.500 t/anno a 50.000 t/anno.

Tale variazione si configurava, quindi, come “modifica sostanziale”, poiché avrebbe introdotto delle vasche di predissoluzione all'esterno del capannone che ospita l'impianto SOLVAL.

L'incremento di potenzialità, che prevedeva un potenziamento delle riserve di stoccaggio e la nuova gestione della linea 2 (per cui prevedere il passaggio a ciclo continuo), risultava funzionale sia alla crescita del tradizionale mercato NEUTREC, con conseguente incremento dei PSR in ingresso, che alle richieste di recupero di PSS prodotti dalle centrali termoelettriche a carbone ubicate nel territorio nazionale.

L'idea iniziale era quella di inviare il prodotto di rifiuti PSS interamente alla Linea 2 di produzione senza apportare significative modifiche impiantistiche.

In realtà questa prima ipotesi non è stata perpetuata, per varie ragioni:

- Costi di investimento troppo onerosi per la mole di PSS certi da trattare
- Necessità di una soluzione valida e bene funzionante anche per piccoli quantitativi da trattare
- Ottimi risultati si potevano raggiungere anche con soluzioni meno invasive, come quella scelta e che viene riportata di seguito

:

La seconda ipotesi che è stata formulata e poi scelta, prevede la dissoluzione e reazione dei PSS, in due reattori separati, che possono operare a sé stanti oppure insieme alla linea 2 dei PSR.

2.1.2 Descrizione e schema di processo dell'impianto PSS-ENEL

L'ipotesi scelta prevede una serie di reazioni di addolcimento che porteranno alla formazione di una salamoia in specifica e un solido di scarto inerte.

La portata di PSS che si prevede di trattare nel nuovo impianto è di circa 2000 Kg/hr, essi non verranno stoccati in silos, come avviene per i PSR a causa della loro diversa consistenza.

Infatti i PSS hanno un contenuto di umidità che varia dal 21.5% al 42%, fattore che implica un più facile impaccamento ed una consistenza simile ad una sabbia bagnata.

Fattore che ne impedisce lo stoccaggio in grandi quantità simultaneamente, perché questo comporterebbe il rischio di un loro impaccamento nel tempo in cui rimarrebbero stoccati.

Inoltre se lasciati in condizioni areate tali da rimuovere l'umidità dai PSS, essi coagulano in agglomerati duri e molto resistenti, fatto che comporterebbe seri problemi nelle fasi di alimentazione al primo reattore.

Quindi è previsto il loro approvvigionamento dalla centrale di Torrevaldaliga, sotto forma di "big-bag" sigillati che ne mantengano le caratteristiche, tali sacconi vengono stoccati in una zona appositamente adibita all'interno del capannone un numero non superiore ai 15-20 contemporaneamente, ogni saccone contiene circa 1100 kg di PSS.

I "big-bag" saranno poi prelevati ed andranno ad alimentare una tramoggia-svuota sacconi, ed successivamente, attraverso una serie di coclee (orizzontale - verticale - orizzontale) ciascuna con un proprio motore, andranno a caricare il primo reattore (DV1).

Nel primo reattore avrà luogo la dissoluzione dei sali, con una portata di 5m³/h di acqua non demineralizzata di stabilimento e la prima reazione di precipitazione con NaOH, la soluzione in uscita verrà alimentata ad un secondo reattore dove si avrà una seconda reazione di precipitazione con Na₂CO₃.

Il rapporto acqua/PSS deve essere circa di 5/2 per assicurare un buon miscelamento ed avere una salamoia vicina alla saturazione.

Le reazioni previste verranno descritte in dettaglio nel capitolo successivo.

All'uscita dal secondo reattore la soluzione è alimentata al filtro pressa di linea 2, da cui con un procedimento ben noto, si otterrà la salamoia, già in specifica e il residuo solido da inviare in discarica.

La salamoia prodotta, non necessita di nessun altro trattamento depurativo successivo e può essere direttamente inviata allo stabilimento Solvay.

2.2 Analisi chimiche e scelta additivi.

Dal primo studio condotto dalla Facoltà di Chimica dell'Università di Pisa, sulla composizione dei Sali PSS, in rapporto con le caratteristiche del processo di recupero SOLVAL[®], si sono individuate delle prove analitiche mirate ad approfondire la conoscenza delle problematiche di compatibilità dei Sali SEC con il processo SOLVAL[®].

- a) Determinazione dell'umidità: importante ai fini della definizione dei rapporti di diluizione che andranno effettuati nel settore di dissoluzione.
- b) Determinazione della percentuale dei Sali di Sodio: essendo il Sodio la materia prima necessaria al processo di produzione del Carbonato di Sodio con il processo Solvay;

- c) Determinazione della percentuale di ioni cloruro: essendo preferibile che la disponibilità di Sodio sia nella forma di NaCl;
- d) Determinazione del tenore di materie insolubili: costituiscono il rifiuto ultimo derivante dal processo SOLVAL® e ne influenzano sia la gestione tecnica che economica;
- e) Determinazione dell'alcalinità e sua speciazione nelle eventuali forme OH⁻/CO₃²⁻/HCO₃⁻: questa informazione è utile allo scopo di conoscere preventivamente la probabile composizione della porzione di rifiuto insolubile e le modalità di controllo del pH nella conduzione del processo di recupero;
- f) Determinazione di Ca e Mg: le caratteristiche peculiari del rifiuto ENEL sono tali per cui si può ragionevolmente supporre che la componente insolubile dei Sali SEC sia prevalentemente costituita da composti a base di Ca e Mg. Da qui la capacità di misurare la loro ripartizione tra la fase solubile e la fase insolubile. Dato che si prevede di trattare i Sali SEC in miscela con i PSR usualmente trattati, si è voluto determinare anche l'effetto che il pH di processo e la caratteristica presenza di ioni CO₃²⁻ hanno sulla solubilità di Ca e Mg;
- g) Determinazione dei Solfati: composti che non condizionano il processo di produzione del Carbonato di Sodio e la qualità dei prodotti finiti, ma che possono interferire con i processi a valle di questi.

Queste analisi hanno confermato scientemente, la totale compatibilità del processo SOLVAL con i residui solidi PSS, da cui ne è derivata la realizzazione pratica di progetto impiantistico.

Il lavoro svolto per la stesura definitiva del progetto PSS-ENEL, si è basato su queste analisi chimiche e caratterizzazioni.

Di seguito si riporta un estratto di tali analisi con la composizione dei PSS, in percentuali in peso, ottenuta dall'analisi di un campione secco.

Composti	Percentuale in peso
NaCl	76.63%
SO ₄ ⁻	11.55%
NO ₃ ⁻	0.34%
Ca ⁺⁺	5.72%
Mg ⁺⁺	0.27%
Insolubili	2.09%
TOTALE	96.6%

Noto il contenuto di umidità di questo campione analizzato, si riportano le percentuali relative al campione tal quale.

Composti	Percentuale in peso
Umidità (H ₂ O)	41.4%
NaCl	44.9%
SO ₄ ²⁻	6.768%
NO ₃ ⁻	0.199%
Ca ²⁺	3.352%
Mg ²⁺	0.158%
Insolubili	1.225%
TOTALE	98.2%

Su queste percentuali in peso, verranno basati tutti i calcoli successivi, quindi stechiometria di reazione, scelta additivi e dimensionamenti.

Prima di procedere con l'illustrazione di dettaglio delle fasi successive, è necessario fare cenno alle due ipotesi imposte al fine della progettazione:

- Si assume convenzionalmente che tutti gli ioni Calcio e Magnesio (Ca²⁺ e Mg²⁺) siano presenti sotto forma di cloruri nonostante la non trascurabile presenza di solfati.
- Si ipotizza che la maggior parte degli anioni siano legati sotto forma di Sali di Sodio (Na). Si assume quindi che tutti i solfati e nitrati siano presenti sotto forma di Sali di Sodio.

Date queste assunzioni e ricordando che lo scopo primario è ottenere una salamoia in specifica, in condizioni prossime alla saturazione, si procede con la scelta dei reagenti.

Si vuole quindi massimizzare la resa in NaCl della reazione, per farlo è necessario che gli additivi scelti non introducano cationi differenti dal Sodio (Na⁺), in modo che la rimozione di Calcio e Magnesio, avvenga per sostituzione di questi elementi con il Sodio stesso, massimizzando quindi la resa nel prodotto desiderato.

Pertanto si vogliono realizzare due differenti reazioni di precipitazione, in grado di rimuovere selettivamente il Calcio ed il Magnesio presenti in soluzione e generare, NaCl.

La prima reazione che si vuole realizzare, prevede la precipitazione dell'Idrossido di Magnesio ($Mg(OH)_2$) e la formazione di Cloruro di Sodio ($NaCl$), per introduzione nel primo reattore di Idrossido di Sodio al 50% ($NaOH$).

Da questa reazione potrebbe generarsi, in teoria, anche Idrossido di Calcio ($Ca(OH)_2$) per reazione del Ca con la soda, in realtà questo non avviene, date le differenti solubilità dei due idrossidi.

L'Idrossido di Calcio infatti, ha una solubilità molto maggiore rispetto all'Idrossido di Magnesio, quindi mentre il primo rimane in soluzione il secondo forma un precipitato.

Kps [$Ca(OH)_2$]	$5.02 \cdot 10^{-6}$
Kps [$Mg(OH)_2$]	$1.2 \cdot 10^{-11}$
Kps [$Ca(OH)_2$] >> Kps [$Mg(OH)_2$] → $Ca(OH)_2$ maggiore solubilità	

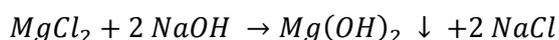
La seconda reazione prevede la precipitazione del Calcio sotto forma di carbonato e la generazione di $NaCl$.

Questa reazione è realizzata in un secondo reattore, in cui si introduce un sale solido di Na_2CO_3 , Carbonato di Sodio.

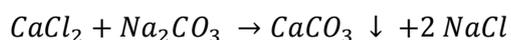
Ora il Calcio si lega con il gruppo carbonato, liberando così lo ione Na^+ che si lega con il Cl^- liberatosi dal Cloruro di Calcio.

Reazioni di precipitazione

Reazione di precipitazione 1- primo reattore



Reazione di precipitazione 2- secondo reattore



Sono reazioni di precipitazione, che possono avvenire a patto che la soluzione reattiva sia in condizioni di solubilità e quindi siano presenti ioni disciolti, questo può avvenire se la temperatura di reazione è circa di 28-30°C e non molto inferiore.

Ovviamente, data l'elevata presenza di cloruri, è altresì importante, che questa temperatura non superi i 45-50°C, poiché a queste temperature potrebbero insorgere problemi di corrosione dei materiali.

Dai quantitativi di ciascun composto presenti nei PSS e dai bilanci stechiometrici sulle reazioni, si ricavano i quantitativi di NaOH e Na₂CO₃ necessari per la completa conversione dei reagenti.:

Per convertire completamente il Cloruro di Magnesio ed il Cloruro di Calcio sono necessarie le seguenti quantità:

Reagente: $MgCl_2$	Reagente NaOH al 50%	Prodotto1 $Mg(OH)_2$	Prodotto2 NaCl
1.58 gr/kg (per 2000 Kg/h di PSS) 3.16 kg/h	5.312 kg/h	1.936 Kg/h	3.87 kg/h
Reagente: $CaCl_2$	Reagente Na ₂ CO ₃	Prodotto1 $Ca(OH)_2$	Prodotto2 NaCl
33.5 gr/kg (per 2000 Kg/h di PSS) 67kg/h	64 kg/h	1.936 Kg/h	70.66 kg/h

Le quantità riportate in tabella sono stechiometriche alla reazione, nella realtà si lavora con un leggero eccesso.

Si opera in eccesso di NaOH, perché il pH ottimale per la *Reazione 1* è di 11.5, dato rilevato dalle analisi chimiche preliminari. In questo modo si mantiene la soluzione in condizioni di alcalinità.

L'alcalinità è necessaria ai fini della completa conversione dei sali di magnesio nel suo corrispettivo idrossido, dato che l'elevata basicità della soluzione favorisce la precipitazione.

L'eccesso di Na₂CO₃ è necessario per garantire la completa precipitazione del Calcio, essendo un reagente solido alimentarlo con un eccesso è cautelativo, perché tiene conto dei potenziali depositi o della mancata solubilizzazione.

Il prodotto che si ottiene al completamento delle due reazioni è una soluzione, contenente precipitati di Calcio e Magnesio e soluzione liquida di Sali di Sodio sottoforma di nitrati, solfati, ma soprattutto cloruri.

Cinetica di reazione e parametri caratteristici

Le reazioni di precipitazione sono reazioni irreversibili che si realizzano in una sola fase con distribuzione uniforme dei reagenti attraverso il liquido.

Nelle reazioni irreversibili la combinazione dei reagenti conduce alla conversione quasi completa degli stessi, in prodotti,

Le reazioni di precipitazione si possono considerare reazioni di ordine zero, ossia reazioni, che procedono con una velocità di reazione indipendente dalla concentrazione di qualunque

reagente o prodotto e perciò la scomparsa dei reagenti coincide linearmente con la comparsa dei prodotti.

Le reazioni di precipitazione possono considerarsi “istantanee”, ossia nel momento in cui i reagenti entrano in contatto tra loro, il tempo necessario al proseguimento della reazione non è legato alla costante cinetica k , dunque alla velocità di reazione, bensì dipende esclusivamente, dal tempo di miscelamento.

Per tempo di miscelamento si intende, il tempo necessario ai due reagenti ad entrare in contatto tra loro e formare una soluzione omogenea.

Il tempo di miscelamento necessario, a questo scopo, può essere modificato e diminuito agendo sul tipo di miscelamento che si ha nei reattori.

Reattori che sono modellati come, CSTR, reattori perfettamente miscelati, in cui lo stadio limitante è il raggiungimento del perfetto miscelamento e non la reazione.

Per diminuire il tempo di miscelamento si può:

- Scegliere una girante appropriata
- Aumentare il numero di giri della girante
- Utilizzare una portata maggiore rispetto a quella reagente, che costituisca un vettore continuo favorendo il rimescolamento

Il tempo di formazione della miscela omogenea non è però l'unico fattore da tenere in considerazione.

Infatti sono altresì importanti, elementi come il tempo di permanenza nel reattore (τ_p) e la velocità di sedimentazione delle parti solide (v_{sed}).

Il tempo di permanenza nel reattore, deve infatti essere maggiore del tempo di miscelamento, in modo che la soluzione permanga nel reattore un tempo necessario e sufficiente, affinché possa avvenire il perfetto miscelamento.

La velocità di sedimentazione invece, non deve essere molto elevata, poiché se le parti solide raggiungono il fondo del reattore in un tempo minore del tempo di miscelamento, quest'ultimo sarà solo parziale ed avremmo reagenti non convertiti.

Essendo i componenti reattivi molto solubili, non si presenterà questa problematica.

La velocità di sedimentazione rimane comunque un parametro fondamentale per stimare le dimensioni delle particelle solide, conoscendo le quali si riesce a stimare meglio la velocità di agitazione minima per il raggiungimento della sospensione liquido solido auspicata.

Prove sperimentali in laboratorio interno SOLVAL®

Per la determinazione dei parametri caratteristici necessari per le reazioni, per determinare le portate di additivi da aggiungere al sistema reattivo (entità delle quantità in eccesso) ed anche per avere un feedback visivo del comportamento dei PSS, si è proceduto con una simulazione del processo previsto, presso il laboratorio interno alla stabilimento SOLVAL.

Lo schema adottato è il seguente:

- Si prepara una soluzione acqua -PSS, in proporzione con le portate previste nel processo reale.
- Si calcola il corrispettivo volume di NaOH necessario alla reazione del Cloruro di Magnesio.
- Si aggiunge l'NaOH, e si agita la soluzione, fino a completo miscelamento.
- Si misura la densità della soluzione con un densimetro e si rileva il tempo necessario al miscelamento.
- Aggiungiamo un quantitativo proporzionale di Na_2CO_3 e continua il miscelamento
- Si misura nuovamente la densità della soluzione
- Si continua il miscelamento e si introduce la soluzione in un cilindro graduato.
- Si misura la velocità di sedimentazione (dettaglio prove a seguire)

<i>Sostanza</i>	<i>Volume(ml)/ Peso (gr)</i>
PSS	400 gr
Acqua(CW)	1000 ml
NaOH	71.2 ml
Na_2CO_3	31 gr

La quantità di NaOH riportata in tabella, è comprensiva dell'eccesso. Per ottenere questo volume, si è calcolato la quantità stechiometrica in peso necessaria di NaOH, la si è riportata in volume ottenendo il valore di 18.75 ml di NaOH 1N.

Si è poi aumentato gradualmente, il volume di NaOH introdotto nel reattore, potendolo misurare.

Contemporaneamente con un pH-metro si è rilevato l'aumento di pH fino al valore di 11.5, si è letto il corrispettivo volume e lo si è riportato nei dati.

<i>Sostanza</i>	<i>Densità (kg/m³)</i>
<i>Soluzione DV1:</i>	
PSS	1235
Acqua	
NaOH	
<i>Soluzione DV2:</i>	1242

Soluzione DV1	
Na ₂ CO ₃	
NaOH	1500
Na ₂ CO ₃	2530
PSS (ρ-media)	1200

Utilizzando i valori ottenuti sperimentalmente, si definiscono le portate che si andranno ad alimentare nella realtà di impianto.:

<i>Sostanza</i>	<i>Portata (kg/h)</i>
PSS	2000
Acqua	5000
NaOH	15
Na ₂ CO ₃	100

Tempi di miscelamento e velocità di sedimentazione

Stima tempo di miscelamento

Il tempo di miscelamento della soluzione in oggetto è un parametro indicativo ma fondamentale per far una valutazione dei comportamenti dei reagenti coinvolti.

Quello che sappiamo è che nel primo reattore deve avvenire, prima il miscelamento omogeneo tra i PSS e acqua e poi la reazione con NaOH.

Il problema del miscelamento riguarda principalmente il primo reattore, perché il punto fondamentale è ottenere la dissoluzione del sale in acqua, poiché l'NaOH viene aggiunta in fase liquida.

Per quanto riguarda il secondo reattore, i tempi di miscelamento tra la soluzione omogenea proveniente dal primo reattore ed il reagente introdotto nel secondo reattore, Na₂CO₃, sono trascurabili, data la sua elevata solubilità e il basso rapporto reagente/volume di dissoluzione.

Una volta che i PSS sono ben disciolti in acqua ed hanno creato una soluzione omogenea, allora si potranno avere le reazioni desiderate nel modo e nei tempi auspicati.

Per valutare il tempo necessario affinché la soluzione diventi una sospensione omogenea, fatto che garantisce il contatto fra i reagenti, si è simulato la dissoluzione in laboratorio.

Prova simulazione

- Si scioglie 100 gr di PSS in 250ml di acqua, quantità proporzionali a quelle reali.
- Il PSS è umido e si presenta come una crema granulosa umida,

- L'agitazione è avvenuta tramite un'ancora magnetica.

Il tempo stimato affinché la soluzione risulti visivamente omogenea, senza depositi o stratificazioni, è di circa 20 minuti.

Le valutazioni che seguiranno nel capitolo successivo, per valutare i tempi di permanenza in confronto a quelli di miscelamento, utilizzano come riferimento il valore stimato in questa prova.

Il tempo di miscelamento così misurato è considerabile come una sovrastima di quello reale poiché:

- Nel caso reale l'agitazione è svolta con appropriate giranti che forniscono un moto sia assiale che radiale al fluido (l'ancora magnetica, può dare solo un moto radiale, evidentemente)
- Il miscelamento meccanico, è coadiuvato da un riciclo di 10 m³/h al primo reattore, che favorisce il miscelamento.

Stima velocità di sedimentazione e diametro particelle

L'obiettivo di questo test è determinare un diametro della particelle solide dei PSS, con un'analisi granulometrica con setacci a maglia, si riesce a determinare solo un valore approssimato.

La granulometria trovata con i setacci può considerarsi valida solo nelle prime fasi di miscelamento, cioè nel momento in cui i PSS sono alimentati al reattore 1, il diametro delle particelle in questo caso risulta < di 250-300 µm.

Tale valore è stato ottenuto setacciando i PSS, privati di parte della loro umidità, facendoli passare attraverso magli da granulometria differenti, iniziando da una granulometria > 500 µm, fino alla granulometria 250 µm.

Una stima di quelle che siano le dimensioni delle particelle solide in un secondo momento (cioè quando almeno parte della dissoluzione è avvenuta), è importante per riuscire a valutare la velocità di agitazione minima per creare una sospensione omogenea.

Detto questo, si procede a stimare una velocità di sedimentazione con una prova tipo *Jar Test* da cui, note le densità della fase solida e liquida, poter ricavare il diametro delle particelle solide "dp".

La sedimentazione dei solidi nel liquido è un processo legato alla gravità e al tipo di interazione che intercorrono fra liquido e solido.

Andremo ad analizzare questo parametro nella fase di dissoluzione dei PSS in acqua.

Quindi uniremo i PSS all'acqua e dopo breve agitazione (per un tempo inferiore al tempo di miscelamento) la trasferiremo in un cilindro graduato privo di agitazione in cui faremo sedimentare il solido, rilevando in tempo in cui un volume noto di miscela si chiarifica.

Note l'area del cilindro graduato, il tempo impiegato dalla porzione scelta a chiarificare e il volume di questa, si riesca a ricavare una stima di velocità di sedimentazione e da essa il diametro delle particelle.

Ovviamente le particelle solide sedimentabili presenti e quindi la loro velocità, sono costituite da parte dei PSS solubili e dagli insolubili, parte dei PSS invece, si solubilizzerà in acqua anche senza agitazione.

Per determinare il diametro delle particelle, si assume che questa sedimentazione appartenga al tipo I.

Rientrano nella sedimentazione di tipo I, le soluzioni con basse e medie concentrazioni di solidi, che non hanno la tendenza ad interagire.

I PSS infatti, non hanno tendenza, nel liquido, né a formare agglomerati, né a flocculare.

La sedimentazione di questo tipo rientra nel regime di *Stokes*, il numero di Reynolds è infatti minore di 0.3 e la formula della velocità di sedimentazione è la seguente:

$$v_s = \frac{(\rho_s - \rho_L) \cdot g \cdot dp^2}{18 \cdot \mu}$$

Jar test

- In un cilindro graduato da 2 lt si introducono 540 ml di miscela PSS-acqua
- Si misura il tempo necessario a far chiarificare 40 ml di soluzione
- Calcolata l'area del cilindro graduato si determina l'altezza del volume chiarificato
- Si determina la velocità di sedimentazione
- Con la formula inversa, si ricava il diametro delle particelle.
- Ripeto fino a 250 ml di liquido chiarificato.

Per il calcolo del diametro delle particelle, dalla velocità di sedimentazione, si utilizza:

- $\rho_s = 2160 \text{ kg/m}^3$ densità del solido da solo, preso come media tra i solidi che lo compongono.
- $\rho_L = 1242 \text{ kg/m}^3$ densità della soluzione PSS-Acqua, come quando si ha miscelamento, considerando che parte dei PSS si disciolgono
- $\mu = 1.9 \cdot 10^{-3}$ viscosità dell'acqua industriale
- $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ accelerazione gravitazionale

<i>Volume chiarificato</i>	<i>tempo</i>	<i>v_s</i>	<i>dp</i>
40 ml	28 min	1.5 *10 ⁻⁵ m/s	7,6 μm
60 ml	41 min	1.5 *10 ⁻⁵ m /s	7,6 μm
80 ml	56 min	1.5 *10 ⁻⁵ m /s	7,6 μm
150 ml	114 min	1.4 *10 ⁻⁵ m /s	7,3 μm
180 ml	144 min	1.3 *10 ⁻⁵ m /s	7,02 μm
200 ml	163 min	1.3 *10 ⁻⁵ m /s	7,02 μm
250 ml	174 min	1.3* 10 ⁻⁵ m /s	7,02 μm

Come diametro delle particelle prendiamo un valore leggermente sovradimensionato rispetto alla media ottenuta dai diametri calcolati, mettendoci in condizioni peggiorative.

Infatti particelle con “dp” maggiore, sedimentano tendenzialmente più velocemente per sedimentazione del tipo I e solubilizzano con maggior difficoltà.

3 PROGETTAZIONE IMPIANTO PSS-ENEL

Dai dati raccolti nel capitolo precedente, si sono valutate quali fossero le apparecchiature migliori al fine della realizzazione impiantistica, suddividendo la progettazione in quattro macrosezioni:

- Progettazione apparecchiature di reazione.
 - Progettazione sistemi di riscaldamento
- Progettazione del layout del nuovo impianto e stima delle tubazioni necessarie
- Progettazione organi di movimentazione fluidi
- Progettazione o verifica degli organi di movimentazione e carico solidi
- Progettazione dell'automazione di processo ed elenco logiche di controllo

Lo schema a blocchi dell'impianto ipotizzato e a seguire il dettaglio di ciascuna corrente coinvolta sono riportati di seguito.

Schema a blocchi

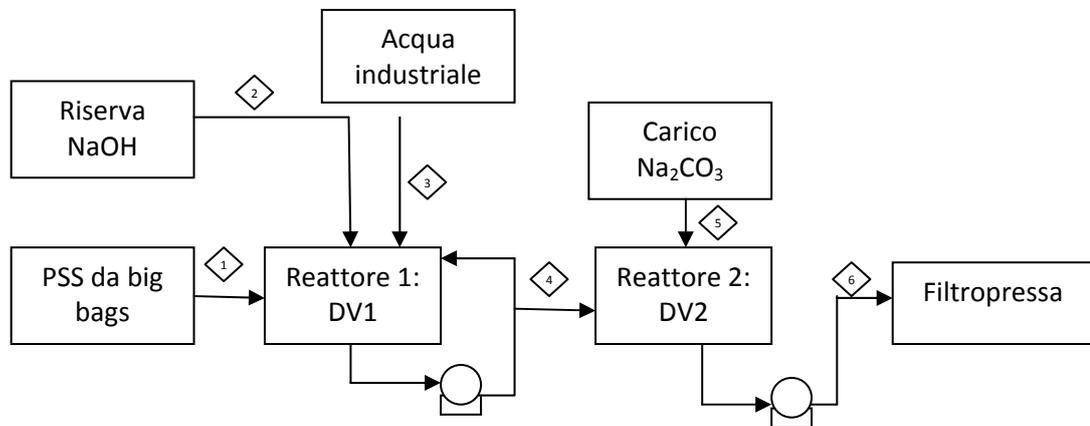


TABELLA CORRENTI PROCESSO TRATTAMENTO PSS-ENEL							
Composizione		Correnti					
		1	2	3	4	5	6
		Ingresso DV1			Ingresso DV2		Uscita DV2
Liquido (kg/h)	H ₂ O	0	0	5000	5000	0	5000
	NaOH(50%)	0	15	0	12,344	0	12,344
	Na ₂ CO ₃	0	0	0	0	100	35,97
PSS							
Solido (kg/h)	NaCl	898	0	0	901,88	0	972,488
	NaNO ₃	3,98	0	0	3,98	0	3,98
	Na ₂ SO ₄	135,6	0	0	135,6	0	135,6
	MgCl ₂	3,16	0	0	0	0	0
	Mg(OH) ₂	0	0	0	1,935	0	1,935
	CaCl ₂	67	0	0	67	0	0
	CaCO ₃	0	0	0	0	0	60,4
	Insolub.	24,4	0	0	24,4	0	24,4
	H ₂ O umida	867,88	0	0	867,88	0	867,88
Totale Solidi (kg/h)		2000,02	0	0	2000,02	0	2100,02
Portata Totale (kg/h)		7015,02			7015,019		7114,997
Portata Volumetrica (m³/h)		1.67	0.01	5	5.68	0	5.76
T (°C)	28						
P (bar)	1,013						

Bilanci materiali in massa

Bilancio su DV1 in portate massiche (kg/h)

Ing. reag. (correnti 1,2,3) – consumo + generazione = uscita (corrente 4)

$$7015.02 - (2.667 \text{ NaOH} + 3.16 \text{ MgCl}_2) + (3.88 \text{ NaCl} + 1.935 \text{ Mg(OH)}_2) = 7015.02$$

Bilancio su DV2 in portate massiche (kg/h)

Ing. reag. (correnti 4 + 5) – consumo + generazione = uscita (corrente 6)

$$(7015.02 + 100 \text{ Na}_2\text{CO}_3) - (64.04 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 67 \text{ CaCl}_2) + (72 \text{ NaCl} + 60.4 \text{ CaCO}_3) = 7115.02$$

3.1 Progettazione apparecchiature di reazione.

Le apparecchiature di reazione devono essere due, nella prima vengono caricati i sali PSS e l'acqua per poi far avvenire la reazione con idrossido di sodio, nella seconda invece viene alimentata l'uscita del primo reattore e fatta reagire con Carbonato di Sodio solido.

Dimensionamento reattore 1 :DV1

Nella prima apparecchiatura si desidera che i PSS e l'acqua, previa agitazione meccanica, generino la formazione di una soluzione omogenea, in modo che possa avvenire la reazione con NaOH per la rimozione del Magnesio e la conseguente precipitazione di Idrossido di Magnesio.

Per far questo è necessario che il tempo di permanenza nel reattore sia maggiore del tempo di miscelamento che abbiamo valutato in precedenza.

Possiamo valutare il volume minimo necessario alla dissoluzione e reazione, imponendo un tempo di permanenza minimo (che sia maggiore di quello di miscelamento) e dividendo quest'ultimo per la portata volumetrica in ingresso al primo reattore.

Imposto quindi un tempo di permanenza τ_p pari a 30 minuti, si ottiene:

$$V_{min1} = \tau_p \cdot q_0 = 0,5 \text{ h} \cdot 5.68 \frac{m^3}{h} = 2.84 m^3$$

Questo rappresenta dunque il volume minimo che è necessario a fare avvenire il perfetto miscelamento e quindi la reazione desiderata.

Dimensionamento reattore 2 :DV2

La seconda apparecchiatura di reazione prevede la conversione del Cloruro di Calcio attraverso l'impiego di Carbonato di Sodio.

La soluzione che arriva al secondo reattore è una soluzione omogenea con alcuni grammi di insolubili e precipitati solidi, a cui si vuol aggiungere un altro sale solido, necessario alla reazione.

L'obiettivo che si vuol realizzare in questa apparecchiatura, è di far solubilizzare e quindi reagire tutto il Carbonato di Sodio che si va ad introdurre, essendo questo reagente molto solubile in soluzioni acquose (220 g/lt), il tempo necessario al miscelamento è minore di quello necessario al reattore 1, come dimostrato durante la prova di laboratorio.

Non si è però in grado, neanche sperimentalmente con i mezzi a disposizione, di stimare il tempo necessario unicamente alla solubilizzazione-reazione del Na_2CO_3 , quindi, cercano di essere cautelativi, si ipotizza un tempo necessario circa pari a quello del caso precedente, certi che nella realtà il tempo in effetti sia minore.

Considerando dunque un tempo di miscelamento necessario di 15-20 minuti, si impone un tempo di permanenza τ_p minimo pari a 25 minuti.

$$V_{min2} = \tau_p \cdot q_0 = 0,4166 \text{ h} \cdot 5,76 \frac{m^3}{h} = 2,4 \text{ m}^3$$

Volume minimo necessario alla solubilizzazione-reazione desiderata.

Utilizzo apparecchiature esistenti

Data la conoscenza dei volumi minimi che dovranno avere i due reattori previsti nel processo, si può valutare se all'interno dell'attiguo stabilimento Solvay, esistano apparecchiature inutilizzate e adatte allo scopo.

Questa è una pratica usuale in ambienti industriali ad ampio raggio come sono Solvay e SOLVAL.

La progettazione di nuovi impianti per nuovi processi, non può prescindere dal ricercare, in contesti come questi, un'ottimizzazione economica oltre che di processo.

Riuscire a creare un processo con prestazioni ottimali utilizzando apparecchiature esistenti e al momento inutilizzate, comporta sicuramente più di un vantaggio.

E' evidente che le apparecchiature ricercate devono soddisfare le necessità di processo, altrimenti si procede con l'acquisto di nuove strutture.

All'interno dello stabilimento di Solvay Chimica S.p.A. di Rosignano, è stato dismesso, non molti anni fa, un impianto che produceva Clarene e utilizzava Acetato di Vinile.

L'impianto faceva parte di una Unità Produttiva, in esso erano presenti due tank con agitatore meccanico che sono stati valutati per la loro adattabilità al nostro scopo.

I due reattori esistenti hanno volumi più che sufficienti per realizzare la richiesta di tempi di permanenza necessari al nuovo impianto, i materiali di cui sono costituiti sono adatti al tipo di reagenti che dovrebbero ospitare.

In appendice a questo capitolo vengono riportati i disegni costrutti di queste apparecchiature.

Nella tabella che segue, si riporta uno stralcio delle caratteristiche geometriche e materiali delle due apparecchiature.

Caratteristiche	DV1	DV2
Volume	6.3 m ³	3.42m ³
Diametro	1800 mm	1400 mm
Spessore virola	5 mm	5 mm
Altezza (senza fondi)	2000 mm	1800 mm
Altezza fondi	600 mm	450 mm
Altezza totale	3200 mm	2700 mm
Livello massimo	2600 mm	1950 mm
Livello utile	1850 mm	1300 mm
Livello minimo	800 mm	700 mm
Materiale	ASTM A240-72 AISI316L	ASTM A240-72 AISI316L
N°tot: Bocchelli- passi d'uomo	13	8
Pressione di bollo	3 bar	3 bar
Temperature di bollo	150°C	150°C
Nome su disegni tecnici	Riserva LCH ML2	Riserva S11/1

Si calcolano i tempi di permanenza per ciascuna apparecchiatura nei tre stadi di livello del liquido e si verifica che in tutti i casi sia rispettata la condizione :

$$\tau_p > t_{\text{miscelamento}}$$

Livello liquido	DV1 t _{mix} =20 min		DV2 t _{mix} =15 min	
	Volume (m ³)	τ_p (min)	Volume (m ³)	τ_p (min)
Massimo	6	60	3	31
Utile	4.5	48	2	20
Minimo	2	21	1	12
	$\tau_p > t_{\text{miscelamento}}$		$\tau_p > t_{\text{miscelamento}}$	

Da questa tabella si evince che per il reattore DV1, si hanno dei tempi di permanenza maggiori del tempo necessario al miscelamento, per la reazione di precipitazione del Magnesio, ad ogni livello di liquido; quindi anche nel caso estremo di livello a soglia minima.

L'apparecchiatura più grande viene adibita al primo sistema reattivo per varie ragioni, prima fra tutte, la dissoluzione dei PSS che è lo stadio limitante di tutto il processo.

Quindi un volume maggiore che assicura un maggior tempo di permanenza e quindi un maggior contatto fra le specie, garantisce sia la completa dissoluzione, sia la conseguente reazione con soda.

L'apparecchiatura per DV2, ha un volume complessivo minore, e non riesce a garantire la condizione imposta quando si lavora al livello minimo di riempimento.

Va però considerato che il tempo di miscelamento imposto, come detto in precedenza, è una sovrastima decisamente ampia del tempo realmente necessario.

Inoltre queste apparecchiature non devono lavorare con bassi livelli di liquido, va sempre garantito con appositi controlli che questo sia al livello utile, poiché la presenza di solidi, siano essi insolubili o da reagire, possono generare depositi.

E' anche da sottolineare che la miscelazione con agitatore meccanico sfrutta a pieno la movimentazione assiale del fluido, per livelli di liquido maggiori del livello minimo.

Osservando, in dettaglio, i dati caratteristici delle due apparecchiature, si può affermare che:

- Il volume di DV1 6.3 m^3 è sufficiente a realizzare il t_p necessario per la Reazione 1 essendo maggiore del tempo di miscelamento per tutti i casi.
Stesso ragionamento può essere fatto sul reattore DV2.
- Le due apparecchiature risultano quindi verificate per dimensione.
- I materiali con cui sono realizzate le due apparecchiature, sono conformi all'utilizzo per cui possono essere reimpiegate. Infatti sono in acciaio AISI 316 L, cioè acciaio inossidabile austenitico contenente cromo, nichel e molibdeno, resistente alle sollecitazioni e che ha un'ottima resistenza alla corrosione in atmosfera ed a una grande varietà di sali, resiste bene anche in acqua marina e verso gli alogenuri. In ogni caso le temperature di esercizio sono mantenute lontane dalle condizioni di pericolosità alla corrosione a causa dei cloruri.
- Il numero di bocchelli e passi d'uomo e la loro posizione, sono perfettamente adatte, alla necessità richiesta dal processo.

Si può quindi decidere di impiegare tali apparecchiature per lo scopo per cui sono state prese in considerazione.

Queste due apparecchiature vengono quindi sottoposte a verifica strutturale, di funzionamento e di sicurezza, seguendo le procedure preposte.

Al fine dello loro effettivo impiego, oltre ai costi di verifica si devono aggiungere i costi di bonifica, di smontaggio, trasporto e assemblaggio.

Un elemento che va adesso preso in considerazione ed analizzato in dettaglio, è l'agitatore meccanico.

Entrambe le riserve verificate sono previste di agitatore meccanico a pale e del gruppo, motore riduttore.

Si deve verificare e che il tipo di girante presente sia adatta al nostro scopo e che il gruppo motore/riduttore sia progettato per dare una velocità alla girante sufficiente per realizzare la solubilizzazione e sospensione.

Prima di analizzare in dettaglio questi aspetti si fa cenno alla teoria del miscelamento industriale di soluzioni liquide con composti solidi, al fine di chiarire i punti essenziali della verifica che è stata posta in essere.

Miscelamento industriale liquido - solido – Agitazione meccanico

L'intero progetto che è oggetto di questa tesi, anche nelle fasi di analisi precedentemente svolte, si basa su derivazioni che provengono proprio da questa teoria che sta per essere illustrata.

Teoria solid-liquid mixing

La teoria del miscelamento solido-liquido, concerne moltissime operazioni unitarie:

- Reazioni con catalizzatore
- Dispersione di solidi
- Dissoluzione di solidi in liquido
- Cristallizzazione

In questa sezione verrà descritto principalmente la teoria riguardante la dissoluzione e sospensione di particelle solide in liquido.

Nelle operazioni unitarie sopra citate ed in particolare nel processo di trattamento dei PSS-ENEL in oggetto, è necessario sospendere le particelle solide in liquidi con viscosità relativamente bassa.

Questo può essere ottenuto attraverso agitazione meccanica del fluido nel reattore in modo da prevenire la formazione di sedimenti del solido e garantire buoni coefficienti di trasferimento di materia nel caso siano presenti reazioni chimiche.

Ad agitazione ferma il solido può galleggiare, depositare sul fondo o alle pareti.

Nel processo di trattamento dei PSS-ENEL si ha una porzioni dei solidi che è solubile e che deve sciogliersi e reagire ed un'altra porzione di solidi insolubili che devono essere sospesi.

Gli insolubili aumentano dal primo al secondo reattore, poiché a quelli iniziali, si vanno ad aggiungere i due precipitati che si generano.

La dissoluzione è una trasformazione della materia in cui la dimensione delle particelle solide diminuisce fino a che scompaiono per essere incorporate nella soluzione liquida.

La densità della soluzione dopo l'avvenuta dissoluzione sarà differente da quella iniziale.

Nel nostro caso infatti abbiamo nel primo reattore, acqua con densità di 997.2 kg/m^3 all'inizio e una soluzione con densità di 1235 kg/m^3 alla fine, mentre nel secondo reattore all'inizio la densità è di 1235 kg/m^3 e alla fine è 1242 kg/m^3 .

Lo scopo è quello di dare un'agitazione sufficiente al sistema in modo da ottenere il grado di dissoluzione desiderata.

La presenza di una fase solida e di una liquida impone uno studio sulla velocità di sedimentazione del solido, necessario per imporre il giusto miscelamento al sistema.

In generale la velocità di sedimentazione di un solido è maggiore quando questa avviene liberamente e diminuisce in sistema agitato.

La velocità di sedimentazione è influenzata: dalla forma delle particelle (sferiche, hanno velocità di sedimentazione maggiore), dalle dimensioni (maggiori sono, più è rapida la sedimentazione) e dalla quantità di particelle presenti, se sono presenti grandi quantità di solido, l'interazione diminuisce la velocità di sedimentazione.

Questo comunque dipende dalle caratteristiche chimiche fisiche e di conformazione delle due fasi.

Il problema maggiore nel miscelamento solido-liquido si ha quando la differenza di densità tra le due fasi non è molto pronunciata, oppure quando la viscosità della fase liquida è molto elevata o ancora quando la velocità di sedimentazione è minore di 0.025 m/s .

Nel processo di trattamento dei PSS, vedi capitolo 2, l'unico parametro che può creare problemi, è la velocità di sedimentazione libera, che risulta molto minore.

Nel caso di presenza di reazione chimica, la velocità da fornire alla girante è elevata, per consentire il formarsi di un elevato sforzo di taglio che minimizzi lo spessore dello strato limite tra particelle solide e liquide e favorisca il trasferimento di materia.

Le caratteristiche di liquido e solido sono importanti, in particolare, più un solido è denso più difficile ottenerne la sospensione nel liquido.

La velocità di agitazione e il tipo di girante, danno il modo di generare una sospensione omogenea e realizzare una dissoluzione con reazione.

Ma per la scelta del tipo di girante e per avere un'idea se la completa dissoluzione possa avvenire, si devono valutare alcuni aspetti preliminari.

La tipologia di solido ad esempio, se è flocculante o meno, quindi se genera interazione che creano problemi al perfetto miscelamento, quale sia la forma del vessel, se a fondo piatto o bombato. Nel caso di fondo piatto ad esempio, ci sono zone ampie, come il contatto fra parete e base dove i solidi possono depositarsi impedendo la completa dissoluzione.

Quindi la velocità di agitazione deve essere maggiore di circa il 20% rispetto al caso con fondi bombati.

Idrodinamica delle sospensioni solide

Le sospensioni solide richiedono un input di energia meccanica fornitogli dall'agitazione meccanica. Che muovendo il solido ed il liquido generano un flusso turbolento in cui le particelle solide sono sollevate dalla parte bassa del reattore e disperse.

La forza inferta dall'agitazione genera attrito sulle particelle, questa forza di attrito del liquido deve essere sufficiente a contenere la tendenza alla sedimentazione del solido dovuta all'effetto della gravità.

Completa dissoluzione (OFF-BOTTOM)

In un reattore CSTR esiste una velocità sotto la quale i solidi tendono a sedimentare sul fondo.

Questa velocità minima è differente a seconda del tipo di girante e delle proprietà delle specie in gioco.

E' stata creata da *Zwietering (1958)*, una correlazione in grado di stimare questa velocità minima di sospensione che tiene conto di tutte le differenti caratteristiche, geometriche e delle specie coinvolte.

Per una completa solubilizzazione e sospensione, si intende far sciogliere in una soluzione la parte solubile e sospendere gli insolubili.

Non si vuole cioè che parte del solido si depositi sul fondo del reattore/dissolutore, quindi si richiede un'agitazione maggiore, tale valore di velocità è da determinarsi attraverso il rispetto della condizione di *Zwietering*.

Sotto il rispetto di questa condizione, si rende disponibile ed esposta al liquido, la massima area superficiale delle particelle solide, così la reazione o il trasferimento di materia danno la massima resa.

La correlazione di *Zwietering* consente di determinare la minima velocità necessaria per sospendere completamente un solido in un liquido, questa tiene conto della geometria del vessel e della caratteristiche delle due fasi.

Tale correlazione non è particolarmente influenzata dalle caratteristiche del liquido e del solido, dati i piccoli coefficienti esponenziali, il parametro che più la influenza è la differenza di densità tra liquido e solido.

Correlazione di Zwietering:

$$N_{js} = S v^{0.1} \left[g \cdot \frac{(\rho_s - \rho_L)}{\rho_L} \right]^{0.45} \cdot X^{0.13} \cdot dp^{0.2} D^{-0.85}$$

Dove:

v:viscosità cinematica = μ/ρ

g: accelerazione gravitazionale = 9.81 m/s^2

ρ_s :densità del solido

ρ_L :densità del liquido

X:frazione massiva di solido rispetto al totale = $\frac{\text{wt}\%}{100-\text{wt}\%} 100$

dp:diametro delle particelle solide

D:diametro della girante

T:diametro vessel

C:altezza girante dal fondo

W:altezza paletta

Njs= just suspended velocity (rps)

Per valutare quale sia la Njs affinché possa essere realizzata la completa dissoluzione dei PSS in acqua e la loro successiva reazione con gli additivi selezionati, si è valutato il rispetto di questa condizione per ognuno dei due reattori, in due momenti.

Poiché le condizioni della soluzione variano molto nel tempo, si è scelta di stimare la Njs all'istante iniziale e finale di ogni stadio di reazione.

Per farlo si è utilizzato i dati riportati nelle tabelle seguenti, in cui si è considerato:

- Nel reattore DV1: come densità del solido, una media pesata sui solidi presenti in maggiori quantità considerandoli tutti Sali di Sodio al tempo iniziale e la densità del NaCl e insolubili al tempo finale
- Nel reattore DV2: la densità è stata considerata quella del Carbonato di Sodio
- Densità del liquido: quella dell'acqua in DV1 a $t=0$ e della soluzione alla fine. Per DV2 nei due casi, quella della soluzione senza e con Carbonato di Calcio.
- Come viscosità: quella della salamoia eccezion fatta per il DV1 a $t=0$ per cui si è usato quella dell'acqua

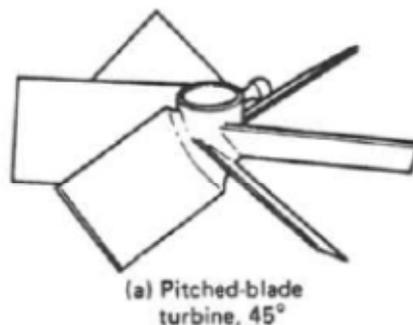
- Come diametro delle particelle: in DV1 a $t=0$ si è usato il d_p ricavato dai setacci e a $t=f$ quello ricavato dal Jar Test. Per DV2 in entrambi i casi si usò la granulometria del carbonato, fornita da analisi fatte dalla Sodiera che lo produce.
- Come X_s : Per DV1 a $t=0$ si usò la totalità dei PSS in ingresso sulla portata totale di liquido e solido. Al tempo finale invece gli insolubili più il precipitato di Idrossido di Magnesio sempre sul totale. Per DV2 la frazione è data dai 100 kg di carbonato più gli insolubili in rapporto al totale al tempo iniziale. Al tempo finale invece, la parte non reagita di carbonato più gli insolubili
- S_s è un parametro adimensionale che varia per ogni girante data, per le quali il grado di dispersione varia con il rapporto D/T (diametro girante /diametro vessel) e C/T (altezza dal fondo vessel alla girante/diametro vessel)

Per le caratteristiche geometriche si deve fare una breve parentesi.

La girante ottimale, al fine di ottenere una completa sospensione e reazione è una girante che possa fornire sia moto radiale che assiale, in modo da mescolare anche verticalmente la soluzione; impedendo così la possibilità di depositi e favorendo il contatto fra le fasi.

Per evitare il deposito di solidi e per evitare che il fluido si muova con vortici preferenziali, è prevista l'installazione di 3 frangiflutti a 120° l'uno dall'altro e alti quanto la virola centrale.

Questo tipo di girante sono le PBT (pitch blade turbine), ossia delle giranti con palette inclinate, quella scelta è una PBT a 6 pale con un'inclinazione (che dà il moto assiale) di 45° .



Gli agitatori presenti nella apparecchiature riutilizzate dello stabilimento Solvay, erano impiegati presso l'impianto Clarene, per un mestiere simile.

Dovevano creare cioè, una sospensione omogenea della soluzione che trattavano, per tanto anche in quel caso i progettisti avevano scelto lo stesso tipo di girante.

Dati geometrici:

	DV1	DV2
D	900 mm	740 mm
T	1800 mm	1400 mm
W	90 mm	98 mm
C	600 mm	450 mm

Il parametro S, viene scelto per un PBT, tramite tabelle che si basano sui parametri geometrici della specifica girante in rapporto fra loro (pag 560-Handbook of industrial mixing).

DV1					
tempo=0			tempo finale		
pliq	997,2	kg/m ³	pliq	1235	kg/m ³
psolido	2230	kg/m ³	psolido	2160	kg/m ³
μL	0,001	Pa*s	μL	0,002	Pa*s
vL	1*10 ⁻⁶	m ² /s	vL	2*10 ⁻⁶	m ² /s
dp	250	μm	dp	8	μm
X	39,88	%	X	0,3768	%
S	5,5		S	5,5	
D	0,9	m	D	0.9	m
Njs0	47	rpm	Njsf	12	rpm

DV2					
tempo=0			tempo finale		
pliq	1235	kg/m ³	pliq	1242	kg/m ³
psolido	2530	kg/m ³	psolido	2530	kg/m ³
μL	0,002	Pa*s	μL	0,002	Pa*s
vL	2*10 ⁻⁶	m ² /s	vL	2*10 ⁻⁶	m ² /s
dp	500	μm	dp	500	μm
X	1.748	%	X	0,85	%
S	6.8		S	6.8	
D	0,74	m	D	0.74	m
Njs0	52.3	rpm	Njsf	47.4	rpm

Dai risultati in tabella sappiamo quali sono le velocità minime per la sospensione e dissoluzione della soluzione.

Dato che i gruppi motore/riduttore sono presenti su gli agitatori meccanici delle apparecchiature da revisionare, è stata fatta una valutazione sulle velocità che tali gruppi raggiungono.

Il gruppo motore/riduttore del DV1 ha una velocità prevista in giri al minuto di 70, mentre il DV2 di 79 giri al minuto.

Quindi le velocità minime vengono ampiamente garantite, volendo usare i gruppi motore esistenti.

Le giranti e l'albero motore sono anch'essi costruiti con acciaio AISI 316L, sempre per evitare problemi di corrosione legati all'elevata concentrazione di cloruri.

I due reattori sono quindi stati scelti, dimensionati, verificati in confronto a due apparecchiature esistenti con stesse funzioni, è stato scelto il sistema di agitazione e verificato anch'esso.

Si procede ora alla fase successive della progettazione del sistema di reazione, il riscaldamento.

3.1.1_ Progettazione sistema di riscaldamento.

Il sistema di reazione nel primo reattore, prevede l'ingresso di acqua industriale in DV1 per la dissoluzione dei PSS.

L'acqua industriale fa parte di una rete esterna di approvvigionamento, che è la medesima per tutto il parco industriale ed affini.

Questo comporta che le sue condizioni di temperatura, sono soggette alle condizioni climatiche, quindi ad un raffreddamento, anche sostanziale in inverno.

Il processo di dissoluzione e reazione dei PSS che avviene in DV1 deve avvenire, sempre, ad una temperatura che si attesta intorno ai 30 °C, non di meno.

La temperatura di reazione è un vincolo che va rispettato sempre, perché la solubilità delle specie è funzione della temperatura.

Aumentando la temperatura, aumenta la solubilità quindi lavorando a 30°C, si consente alle specie solubili di disciogliersi in acqua spontaneamente.

Se la temperatura invece scende sotto in 20°C, la solubilità di questi Sali è seriamente compromessa.

Quindi si prevede un sistema di riscaldamento, che consenta, al DV1 di mantenere la sua temperatura di esercizio a 28-30°C.

Il problema è più rilevante in inverno, quando la temperatura dell'acqua può scendere fino a 5°C.

Il sistema di riscaldamento scelto, è un compromesso fra prestazioni e sicurezza, il fluido riscaldante a disposizione è vapore saturo a 170°C e 8 bar.

Poiché, le opzioni ottimali come camicia esterna, serpentino interno o mezzo tubo saldato, sono da evitare perché costituiscono una modifica non indifferente.

Infatti tutti e tre i metodi citati, prevedono saldature da compiere su un reattore esistente, quindi una modifica invasiva, che porta sollecitazioni puntuali e continue ai materiali, poiché il fluido riscaldante è vapore saturo a 8 bar

L'ipotesi che si è ritenuta più opportuna, è quella di prevedere una tracciatura in rame che vada a circondare il reattore per un'altezza necessaria, in cui far passare il vapore saturo per poi coibentare il tutto, in modo da evitare dispersioni termiche.

Si deve poi introdurre un controllo di temperatura che si occupi di regolare il flusso di vapore in modo che questo riscaldi il reattore, riconducendolo così alle condizioni ottimali per la solubilità.

Si deve porre attenzione però anche al fatto che la temperatura non salga mai a temperature troppo maggiori di quella desiderata.

Poiché, se anche è vero che, la solubilità migliora con l'aumento della temperatura, se essa aumenta sino ai 45-50°C, si possono presentare problemi corrosivi per i materiali, data l'elevata concentrazione dei cloruri.

I cloruri, con acciai al carbonio e alta temperatura generano corrosione a pitting, e letteralmente mangiano il materiale.

Le apparecchiature sono in AISI 316L e il problema viene quindi in parte risolto, ma con elevate concentrazioni di cloruri come quelle di questo processo è comunque importante lavorare in condizioni di sicurezza.

Bilancio termico sul reattore

Valutiamo lo scambio termico fra l'acqua all'interno del reattore ed il vapore saturo che circola in un tubo in rame (poi foderato con coibente) messo a spirale attorno al reattore.

Bilancio totale

$$Q = V \cdot \lambda = U \cdot A \cdot (T_v - T) = M_w \cdot c_{pL} \cdot (T - T_f)$$

Dati

Fluido freddo: acqua , $T_f=5^\circ\text{C}$, $T=30^\circ\text{C}$

Fluido caldo: vapore saturo a $T_v=170^\circ\text{C}$ e 8 bar

Calore latente del vapore $\lambda= 477.7$ kcal/kg da correlazione Perry hand book cap2

c_{pL} acqua= 1 kcal/kg $^\circ\text{C}$ (approssimazione considero la salamoia PSS - acqua, solo acqua)

V = portata vapore (kg/h)

U = coefficiente di scambio globale (kcal/m²hK)

A = area di scambio totale(m²)

M_w = portata di acqua 5000 kg/h

$M_t=7015$ kg/h

$$V \cdot 477.7 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} = 7015 \cdot 1 \cdot (30 - 5) = 367.12 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \text{ di vapore saturo}$$

$$U \cdot A = \frac{367.12 \cdot 477.7}{(170 - 30)} = 1252.7 \frac{\text{kcal}}{\text{h}^\circ\text{C}}$$

Determinazione del coefficiente di scambio globale U

$$U = \left(\frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_e} + Re \right)^{-1}$$

h_i = coefficiente di scambio termico interno – lato reattore

h_e = coefficiente di scambio termico esterno – lato tubi rame

Re = resistenza metallo dovuto allo spessore del reattore

Determinazione del coefficiente di scambio termico interno h_i

Per determinare questo coefficiente si utilizza la correlazione per reattori agitati.

$$Nu = \frac{h_i dr}{ki} = 0.36 \cdot \left(\frac{la^2 N_{js} \rho}{\mu} \right)^{0.67} \left(\frac{cp \mu}{k} \right)^{0.33} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14}$$

Il termine di confronto tra le viscosità è trascurabile perché circa pari all'unità

Dove

Nu=f(Re,Pr)	Numero di nusselt	Re=7823.92 Pr=13.66
dr	Diametro reattore	1.8 m
ki	Conducibilità termica fluido interno salamoia	0.527 (kcal/h m K)
la	Diametro girante agitatore	0.9 m
Njs	Velocità agitatore (rpm)	70 rpm
μ	Viscosità salamoia	0.002 Pa s
cpL	Calore specifico	1 kcal/kg °C
ρ	Densità salamoia	1235 kg/m ³

Si determina $\rightarrow h_i = 10858.7 \text{ kcal/m}^2\text{h K}$ coefficiente lato interno reattore

Determinazione del coefficiente di scambio termico esterno h_e -lato vapore

Per determinare questo coefficiente si utilizza la correlazione per scambiatori lato tubi, anche se in uno scambiatore classico il vapore passa lato tubi, per raccoglierne le condense.

$$Nu = \frac{h_e de}{ke} = 0.027 \cdot \left(\frac{\rho v de}{\mu} \right)^{0.8} \left(\frac{cp \mu}{k} \right)^{0.33} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14}$$

Nu=f(Re,Pr)	Numero di Nusselt	Re=57931;Pr=1.125
de	Diametro tubo in rame	20 mm
ke	Cond.termica vapore	0.0273 kcal/m ² h K
v	Velocità nei tubi vapore	10 m/s
μ	Viscosità vapore	14.5 *10 ⁻⁶
cp	Calore specifico vapore	2.46 kcal/kg
ρ	Densità vapore	4.2 kg/m ³

Si determina $\rightarrow h_e = 238.54 \text{ kcal/m}^2\text{h K}$ coefficiente lato esterno, tubi vapore

Determinazione della resistenza del materiale.

$$Re = \frac{\delta_M}{km}$$

Dove :

$\delta_M =$ spessore del materiale = 5 mm = 0.005 m

$km =$ conducibilità termica del materiale -AISI 316L = 14 kcal/m²h K

Calcolo il coefficiente di scambio globale U

$$U = \left(\frac{1}{hi} + \frac{1}{he} + Re \right)^{-1} = 215.42 \frac{kcal}{m^2 h K}$$

$$A = \frac{UA}{U} = \frac{892.7}{215.42} = 4.14 m^2$$

Adesso che è nota, l'area di scambio necessaria al riscaldamento del reattore quando di dispone di acqua a 5°C si può valutare, noto il diametro del reattore, quale sia l'altezza fino a cui deve essere fatta la tracciatura di rame.

$$\begin{aligned} A &= 2\pi R \cdot H = \\ 4.14 m^2 &= 2\pi 0.9 m \cdot H \\ H &= 0.732 m \end{aligned}$$

Si realizza una tracciatura di rame che abbia inizio alla saldatura tra fondo e virola e la protrae per 750 mm, massimizzando un po' il valore ottenuto dai calcoli.

Per realizzare il riscaldamento del reattore 1 è necessario prevedere una linea di alimentazione che colleghi il vapore di caldaia alla tracciatore di rame sul reattore.

3.2-Progettazione del layout del nuovo impianto e stima delle tubazioni necessarie

Il nuovo impianto di trattamento dei PSS-ENEL verrà posizionato a fianco alla già esistente Linea 2, in modo che vi possa essere collegata facilmente, e che l'alimentazione dell'NaOH al DV1 possa provenire dalla riserva che alimenta anche la linea 2.

Questo progetto è infatti pensato in modo che Linea 2 e nuovo impianto PSS-ENEL, possono marciare insieme.

La disposizione delle nuove apparecchiature è pensata basandosi su questo presupposto e sfruttando lo spazio interno al capannone SOLVAL, che ad oggi funge da deposito per NEUTREC.

Lo spazio disponibile è dunque più che sufficiente per ospitare la nuova installazione.

Noti gli ingombri delle apparecchiature, gli spazi necessari alla manutenzione e pulizia, e alle manovre di carico dei PSS, si sono effettuate delle misure direttamente sul campo.

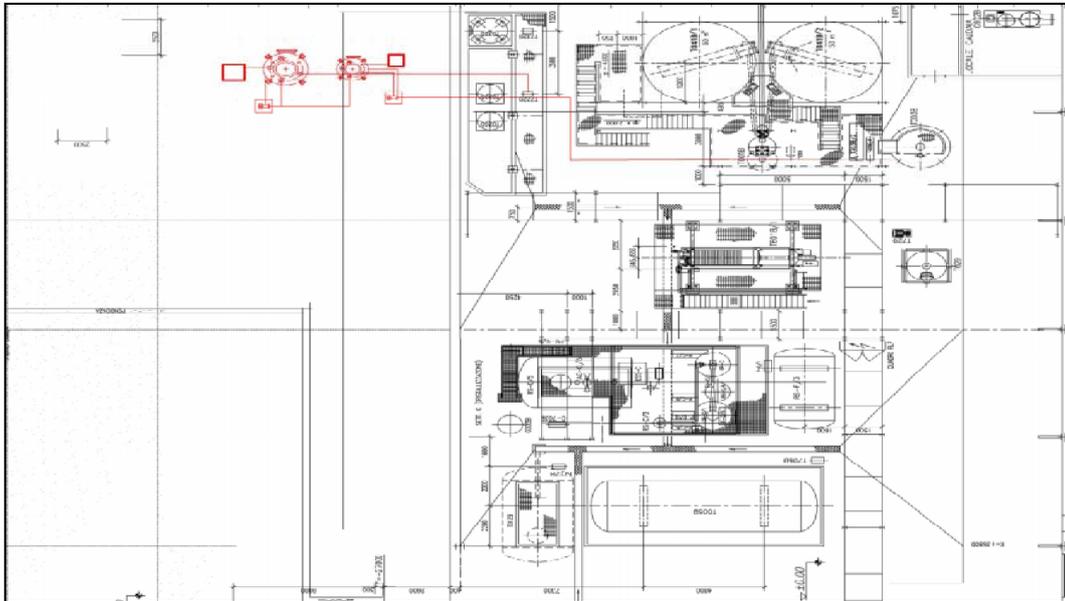
In questo modo si sono potuti avere dati realistici sulle tubazioni necessarie per i vari collegamenti.

Utilizzando i dati ricavati sul campo, si sono potute stimare, tutte le informazioni ancora mancanti come:

- Tipologia e numero di pompe necessarie, per la movimentazione dei fluidi
 - Perdite di carico distribuite, per la scelta delle pompe
- Numero e tipo di valvole necessarie
 - Perdite di carico concentrate, per la scelta pompe
- Numero di riduzioni diametrali delle tubazioni, curve tubazioni e ramificazioni
- Tipo di controlli necessari all'automazione del processo e alla sua regolazione
 - Numero di valvole automatiche necessarie

Di seguito si riporta un disegno indicativo della posizione del nuovo impianto (in rosso) rispetto alla linea 2.

Layout Impianto PSS-ENEL e Linea 2 PSR



La lunghezza delle tubazioni è stata valutata direttamente in impianto, in base alla disposizione che si desidera ottenere.

I diametri delle tubazioni invece sono stati determinati, assegnando una velocità tipica ad ogni tratto sottoposto ad analisi.

Nota la portata di ogni tratto e fissata la velocità, si determina la sezione del tubo.

Le sezioni delle tubazioni sono normalizzate, quindi si sceglie la sezione nominale più prossima a quella ottenuta dai calcoli e si stima la nuova velocità.

Le velocità di primo tentativo assegnate per i calcoli sono:

- Per i liquidi : 1m/s
- Per il vapore:10m/s

Le velocità effettive, determinate una volta scelto il diametro sono riportate nella tabella che raccoglie i dati per le perdite di carico.

Tabella delle caratteristiche delle tubazioni

N° correnti	Sostanza	tubi DN	Lung.tubi (m)	N° curve	N° riduzioni
2	NaOH	10	10	5	0
3	H2O	50	15	5	0
4	Sospensione uscita DV1	80	15	5	3
6	Sospensione uscita DV2	80	45	7	2
7	Vapore (7ate)	25	20	5	0
N° correnti	Sostanza	N° valv. AUTO	N° valv. MAN.	N° valv. Ritegno	Materiale
2	NaOH	0	4	0	AISI-316L
3	H2O	1	2	0	AISI-316L
4	Sospensione uscita DV1	1	7	1	AISI-316L
6	Sospensione uscita DV2	1	7	1	AISI-316L
7	Vapore (7ate)	1	2		AC/non leg.

Si necessita dell'installazione di due pompe centrifughe che consentano di movimentare il fluido come desiderato.

La pompa G1, invia il flusso in uscita dal DV1 al DV2 e ne ricircola una parte per migliorare il miscelamento.

La pompa G2 invece, invia il flusso in uscita dal DV2 alla riserva tampone che da cui poi verrà inviato al filtropressa di linea 2, anche in questo caso, parte della portata è ricircolata al DV2.

3.3- Progettazione organi di movimentazione fluidi

Per scegliere le pompe più adatte a questo impiego, si sono stimate le velocità e le conseguenti perdite di carico suddividendo la linea interessata in tre tratti, per ciascun reattore:

Tratti linea DV1	Nome	DN	Velocità(m/s)	Portata(m ³ /h)
Out DV1- Split	1	80	0.87	15.7
Spli-ing.DV2	2	50	0.82	10
Invio DV2- Riciclo DV1	3	50	1.72	5.7

Tratti linea DV2	Nome	DN	Velocità(m/s)	Portata(m ³ /h)
Out DV2- Split	1	80	0.87	15.8
Split- Ing. Riserva	2	50	0.82	10
Invio. Riserva - Riciclo DV2	3	50	1.41	5.8

Per la stima delle perdite di carico distribuite, sono state utilizzate le correlazione basate sul fattore di attrito di *Fanning*.

Per le perdite di carico complessive le relazioni utilizzate sono le seguenti:

- Prevalenza dell'impianto H_I , è una stima di quanta forza spingente, la pompa perde in mandata, a causa del circuito che deve attraversare. E' quindi, la somma di tutte le perdite di carico (valutate come metri di spinta persi) siano esse distribuite (lungo la linea di tubazione), concentrate (legate ad "ostacoli" sulla linea, valvole, riduzioni, curve), geodetiche (differenza di battente idrostatico tra i peli liberi a monte e a valle della pompa). Gli ultimi due termini sono trascurabili per processo a pressione atmosferica.

$$H_I = H_{geo} + \sum H_d + \sum H_c + \frac{v_u^2 + v_i^2}{2g} + \frac{P_u - P_i}{\rho g}$$

- Perdite di carico distribuite (*Fanning*)

$$\sum H_d = 2 \cdot f \cdot \frac{L}{D} \cdot \frac{v^2}{g}$$

$$f = 0.079 Re^{-1/4} \text{ per moto turbolento}$$

- Perdite di carico concentrate, ξ varia a seconda del tipo di perdita concentrata.

$$\sum H_c = \xi \frac{v^2}{2g}$$

A seguire, si riporta una tabella in cui sono raccolti tutti i dati per ogni tratto di tubazione necessari per una adeguata scelta della pompa.

Tabella perdite di carico per pompe G1 e G2

Tabella per Pompa G1

	<i>Re</i>	<i>L</i>	<i>Hv</i>	<i>Hc</i>	<i>Hgeo</i>
1	42978	5 m	0.053 m	0.2116 m	2 m
2	25317	8 m	0.137 m	0.112 m	
3	53105	2 m	0.1255 m	0.061 m	
			$\Sigma Hv=0.3115m$	$\Sigma Hc=0.386m$	
H _i = 2.70 m					

Tabella per Pompa G2

	<i>Re</i>	<i>L</i>	<i>Hv</i>	<i>Hc</i>	<i>Hgeo</i>
1	42978	5 m	0.053 m	0.264 m	1 m
2	25317	37 m	0.635 m	0.112 m	
3	53105	2 m	0.14 m	0.083 m	
			$\Sigma Hv=0.828 m$	$\Sigma Hc=0.459 m$	
H _i = 2.30 m					

Date le prevalenze di impianto determinate, per essere certi di lavorare in sicurezza, si impone che la prevalenza disponibile che dovrà avere la pompa scelta debba essere maggiore di quella di impianto e si fissa a 10 m.

Ora resta da fare una valutazione dell’NPSH, parametro che tiene conto di ciò che è presente in aspirazione alla pompa, elevate perdite di carico in aspirazione, possono provocare cavitazione della stessa a seconda della disposizione dei bacini a monte e a valle.

In questo progetto, si lavora in ambi casi sottobattente idrostatico, quindi è sempre presente una sovra pressione in aspirazione che garantisce che il liquido non arrivi alla sua tensione di vapore, evitando la cavitazione.

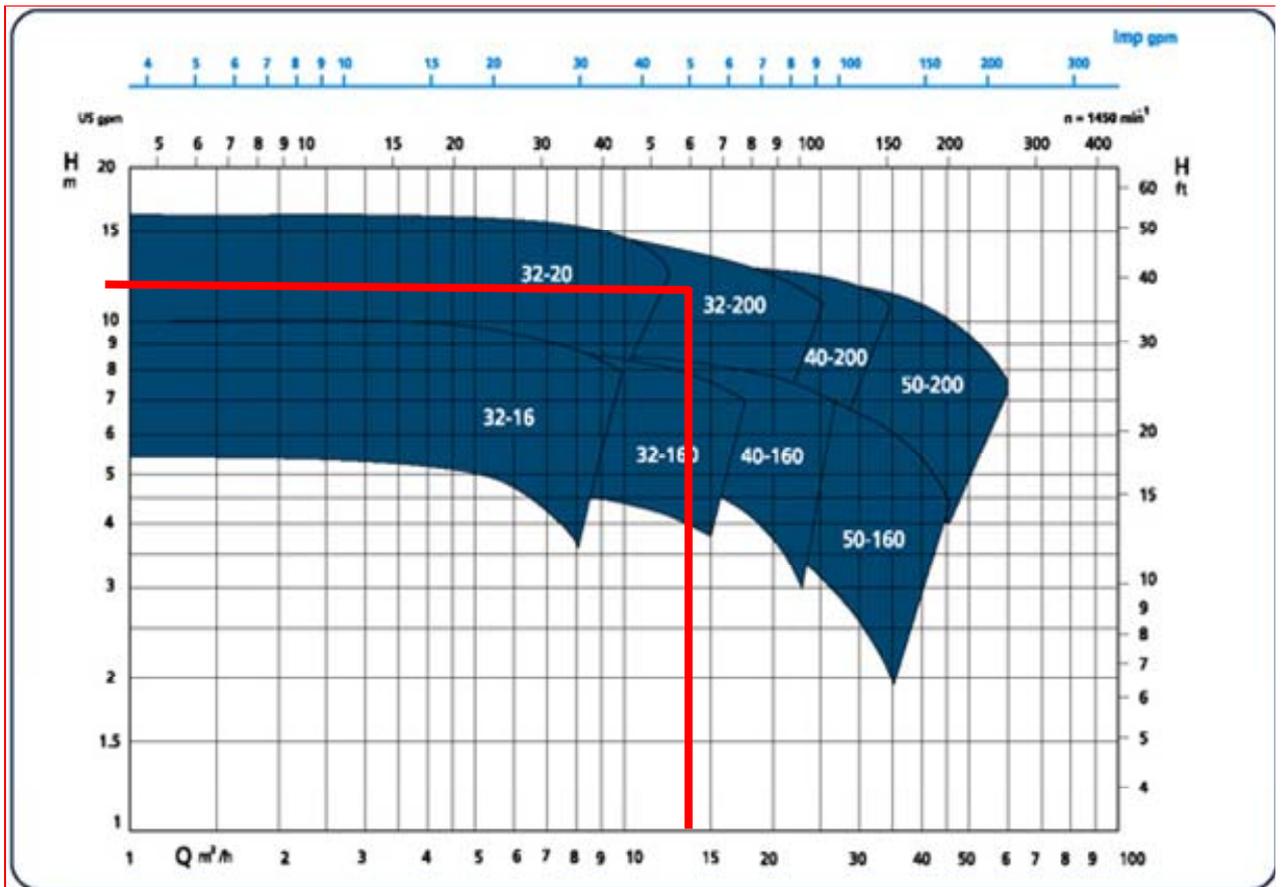
Inoltre i tratti di aspirazione sono brevi e contengono al più due valvole manuali.

Adesso si possono dunque scegliere le due pompe più adatte al sistema, le quali sono identiche fra loro, dato che la prevalenza di impianto è circa uguale per ambedue:

La macchina di movimentazione e pompaggio è una ROBUSCHI a 1450 rpm a girante aperta del tipo RKS N 32 – 200.

Diametro girante	Potenza (kW)	Prevalenza pompa (m)	NPSH disponibili (m)	NPSH necessario (m)
180 mm	0,76	10	8,95	1,2
180 mm	0,76	10	8,95	1,2

Di seguito si riportano la curve caratteristiche.



RKNS $n=1450 \text{ min}^{-1}$

RKNS Tolleranze secondo UNI EN ISO 9906 Livello 1 – Tolerances according to UNI EN ISO 9906 Grade 1



3.4- Progettazione o verifica degli organi di movimentazione e carico solidi

Per organi di movimentazione solidi, si intendono le tramogge di raccolta e carica e le coclee di trasporto che vengono impiegate, sia per alimentare i PSS al reattore DV1, sia per introdurre il carbonato di sodio al DV2.

Le coclee o viti senza fine sono degli organi di movimentazione di solidi o liquidi, le quali sono costituite da una grossa "vite" posta all'interno di un tubo.

La parte inferiore del tubo è immersa nel solido che deve sollevare, dopodiché, ponendo in rotazione la vite, ogni passo raccoglie un certo quantitativo di materiale, che viene sollevato lungo la spirale fino ad uscire dalla parte superiore, dove viene scaricata in un bacino di accumulo.

La capacità di sollevamento di questi organi è limitata dalla lunghezza del dispositivo, quindi utilizzate più coclee che lavorano in catena sollevando il prodotto su livelli successivi.

La progettazione di queste apparecchiature, è totalmente di tipo meccanico, e si basa su due elementi fondamentali il diametro del tubo che accoglie la vite, ed il passo tra un modulo ed un altro.

La regolazione della portata che queste possono inviare, dipende invece anche dal numero di giri a cui viene mandato il motore a cui sono collegate.

Le apparecchiature per la movimentazione solidi, necessarie all'impianto di trattamento dei PSS-ENEL hanno richieste di portata differenti 2000 kg/h di PSS contro 100kg/h di Na_2CO_3 .

Nel caso dell'alimentazione del Carbonato di Sodio al DV2, si prevede di introdurre prima dell'ingresso al reattore, un polmone che consenta di monitorare il livello di sale alimentato al reattore, ponendo un controllo che fermi l'alimentazione del Carbonato al polmone quando questo raggiunge il massimo livello.

La progettazione di dettaglio delle apparecchiature di movimentazione solidi per l'impianto in oggetto, è stata affidata all'unità servizi tecnici interna allo stabilimento Solvay.

Da questa progettazione è risultato che sono presenti in stabilimento, presso l'unità produttiva dei perossidati, due sistemi di sollevamento solidi non in uso, già provviste di tramogge di carico, che sono state verificate per lo scopo desiderato.

3.5-Progettazione dell'automazione di processo ed elenco logiche di controllo

Per ottimizzare il processo di trattamento PSS-ENEL , è necessario monitorare e regolare tutte le variabili manipolabili che possono, potenzialmente, generarne un peggioramento.

Con variabili manipolabili, si intendono tutte quella variabili che possono mutare se non controllate generando un cambio di condizioni operative con conseguente peggioramento dei risultati ottenibili.

Una variazione delle condizioni operative può avvenire, per esempio, per variazione di una portata immessa nei reattore, oppure perché varia il pH della soluzione in DV1 a causa di una cattiva alimentazione di NaOH, oppure ancora per una variazione delle condizioni di solubilità, dovute ad un abbassamento della Temperatura di reazione.

I problemi che possono sorgere e di cui si deve tener conto, in buona progettazione dell'automazione di processo, sono molteplici.

Altresì essi riguardano vari ambiti, ossia, non solo la buona resa del processo, va posta in essere in questo tipo di analisi, ma anche la manutenzione e la salvaguardia di persone e cose.

Ad esempio un mancato controllo sulla temperatura, oltre ad influire direttamente sulla resa dei prodotti e quindi sul processo, grava anche sulla protezione dei materiali (corrosione da cloruri ad alte temperature) e quindi sulla manutenzione del processo.

In questa ottica, sono stati previsti, vari controlli lungo tutto il processo, alcuni collegati a DCS, ossia ad un controllo automatico avanzato che è gestito da sala controllo, alcuni ad allarme con automazione standard.

Principali controlli inseriti nel processo

- *Alimentazione dei PSS:* La coclea che spinge i PSS nel reattore è composta da tre moduli, due orizzontali e uno verticale.

Il modulo verticale impegna l'altezza dalla base alla testa del reattore DV1.

I tre moduli sono comandati da un unico motore MC03, collegato al primo modulo orizzontale. Sulla tramoggia di carico è posto un controllo di livello.

Quando il livello di carico è al minimo, il controllo di livello collegata a DCS ferma il motore MC03 che alimenta il reattore. Si provvederà a ricarica la tramoggia di PSS.

- *Alimentazione NaOH:* . Per l'alimentazione degli 0.01 m³/h di NaOH, si utilizzerà una pompa volumetrica già presente sull'impianto della linea 2.

La portata viene regolata in funzione del pH della soluzione, misurato in mandata alla pompa G1 sulla linea di uscita dal DV1. Se il pH è fuori dal valore di set-point (pH=11.5) allora viene variata la spinta della pompa volumetrica dosatrice.

- *Alimentazione acqua:* Sulla linea di alimentazione dell'acqua dalla rete industriale, è posto un controllo che misura la portata in linea ed invia il segnale a quadro, se la portata è troppo alta, il controllo chiude la valvola automatica ad azione pneumatica.
- *Alimentazione vapore:* L'alimentazione del vapore è controllata da DCS, ossia la temperatura della soluzione è monitorata, con un misuratore, direttamente sul reattore. Se la temperatura del reattore scende sotto il valore di set-point di 28°C, allora la valvola automatica sulla linea del vapore, riceve segnale di apertura valvola. Raggiunto il valore desiderato il segnale è quello di chiudere.
- *Controllo livello DV1:* questo controllo è posto direttamente sul reattore. Se il livello del reattore 1 scende sotto il livello desiderato, allora è inviato un segnale alla valvola automatica posta sulla linea che collega il DV1 al DV2, che riduce la sezione di passaggio, diminuendo la portata inviata a DV2.
- *Controllo livello DV2:* questo controllo è posto direttamente sul reattore. Se il livello del reattore 2 scende sotto il livello desiderato, allora è inviato un segnale alla valvola automatica posta sulla linea che collega DV2 alla riserva tampone, che riduce la sezione di passaggio, diminuendo la portata inviata alla riserva.
- *Alimentazione Carbonato di sodio:* La movimentazione del carbonato avviene con tre coclee poste in serie, due orizzontali e una verticale.

Prima dell'ultimo modulo orizzontale, che è quello che alimenta il reattore, è posto un polmone di equalizzazione, su cui sono posti due controlli uno di minimo e uno di massimo. I moduli delle coclee hanno due motori che li regolano.

Uno su ogni tratto orizzontale, quello alla base del reattore MC06 e quello sulla testa, a seguire del polmone MC05.

Il regolatore DCS opera così: se il livello di sale nel polmone arriva al massimo, allora invia un segnale di arresto al motore MC06 e l'alimentazione di Na_2CO_3 al DV2 verrà dosata dall'ultimo tratto orizzontale il cui motore riceve il segnale di avviato. Se invece il livello di sale è al minimo, il DCS comunica di avviare il motore MC06 e stoppare il motore MC05 sulla testa

Di seguito vengono riportate alcune foto delle apparecchiature da reimpiegare nel processo di trattamento PSS-ENEL, reperite nello stabilimento Solvay.

Foto Riserve da impiegare per DV1e DV2



Foto tramoggia e coclee per PSS



Foto tramoggia e coclee per Na₂CO₃



Nello studio della progettazione di questo impianto di trattamento, sono stati eseguiti anche dei disegni del processo, inizialmente a sussidio della stesura del progetto è stato realizzato un flow-sheet indicativo, dell'idea che si voleva realizzare.

Al termine della progettazione noti in dettaglio tutti i punti focali dell'impianto, dalle apparecchiature centrali ai controlli, si è potuto realizzare un P&ID di dettaglio dell'interno processo.

Una figura rappresentativa del disegno reale è riportata in successione al flow-sheet.

Il P&ID effettivo è allegato in appendice.

3.6 Funzionamento dell'impianto PSS-ENEL in serie a linea2 PSR

La progettazione dell'impianto PSS-ENEL è stato pensato in modo tale da poter funzionare in serie con l'impianto di trattamento dei PSR di linea 2.

La composizione dei sali PSR ricca di per sé di sali alcalini e carbonati fungerebbe in tal caso da agente precipitante del calcio e del magnesio dei PSS.

L'impianto nuovo, che tratta solitamente i PSS, in questo caso funzionerebbe solamente come sezione di dissoluzione.

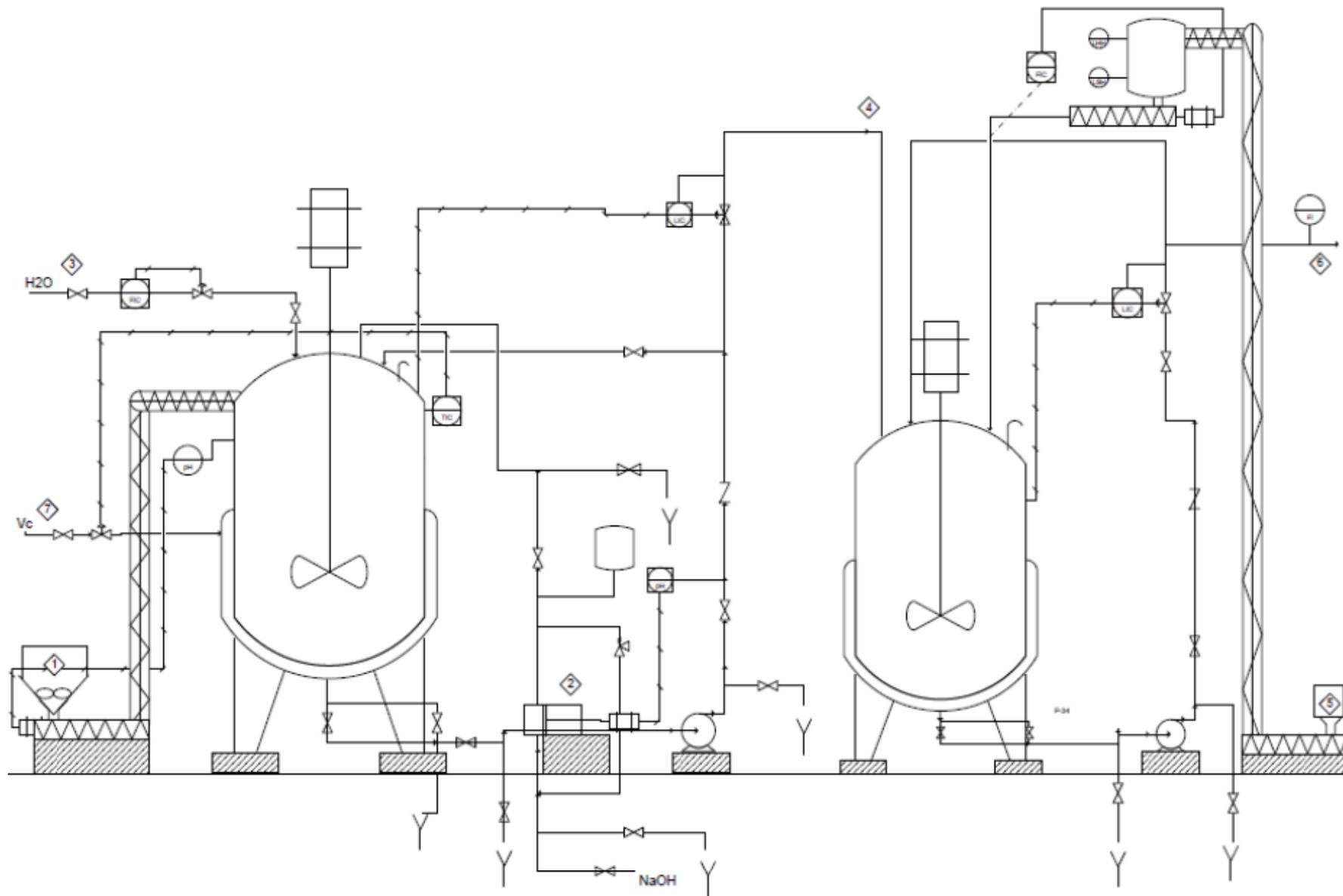
Per poi alimentare la sospensione omogenea nel primo reattore di linea 2, l'alimentazione degli additivi verrebbe interrotta.

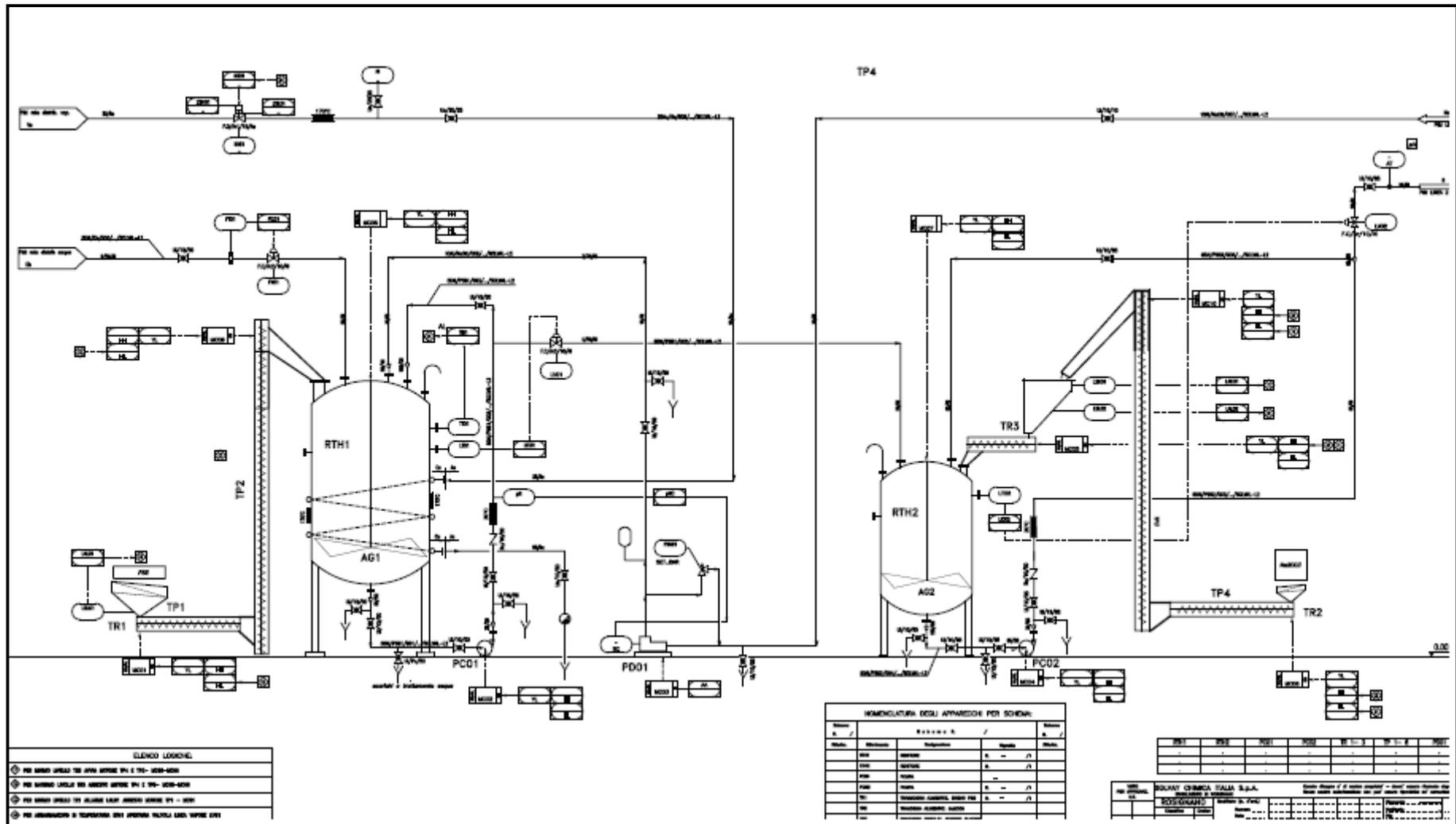
La ragione per cui l'utilizzo del nuovo impianto in serie a Linea 2 non è l'unica soluzione proposta, è legata al fatto che i carichi di residui in arrivo alla Linea 2, stanno diminuendo progressivamente nel tempo.

Mentre, si attende che la richiesta di trattamento dei sali PSS di ENEL, prosegua verso un continuo incremento futuro.

Le composizioni massiche delle correnti, in ingresso ed uscita dall'impianto di trattamento dei PSS, sono riportate in tabella:

COMPOSIZIONE (gr/kg)	1	4	6
	gr/kg PSS ing_DV1	gr/kg_in_4	gr/kg_in_6
NaCl	449	97,4	97,4
NaNO3	1,99	0,4	0,4
Na2CO3	0	0,0	0,0
Na2SO4	67,8	14,7	14,7
MgCl2	1,58	0,3	0,3
Mg(OH)2	0	0,0	0,0
CaCl2	33,5	7,3	7,3
CaCO3	0	0,0	0,0
Insolub.	12,2	2,6	2,6
H2O_umida	434	94,1	94,1
TOT_solidi	1000,1	216,9	216,9





4 COSTI e TEMPI di RITORNO ECONOMICO

Il processo in oggetto in questo studio e la sua fisica realizzazione, sono oggetto come già discusso precedentemente della nascita di una collaborazione fra più soggetti, i quali hanno forti identità e differenti obiettivi finali.

La realizzazione pratica del trattamento dei PSS-ENEL all'interno del soggetto SOLVAL®, sembra coadiuvare bene gli scopi dei singoli verso un unico obiettivo.

Aderendo perfettamente al progetto ZLD, ENEL mira a rafforzare la compatibilità ambientale e sociale della propria attività, data la sempre più pressante attenzione di soggetti istituzionali e dell'opinione pubblica a questo tema.

Lo scopo di SOLVAL®, oltre che essere legato ad un ovvio vantaggio economico diretto, rafforza ancora di più la sua immagine di azienda che opera virtuosamente nel contesto del recupero/riciclaggio dei rifiuti

I processi NEUTREC, SOLVAL ed ora PSS-ENEL, tutti ideati dal Gruppo Solvay, rientrando nell'ottica del recupero di prodotti di scarto da cui ottenere materie prime riutilizzabili, coerentemente con la politica del Gruppo Solvay mirata a produrre uno sviluppo industriale sostenibile.

Il riciclo, il reimpiego ed il recupero sono l'unica risposta di vera ottimizzazione di processo, economica ed ecologicamente valida, principi applicati anche in questo progetto fino a valutare la possibilità di rimpiangere apparecchiature buone ma inutilizzate.

Non prendere in esame questa possibilità, sarebbe stato infruttuoso oltre che incoerente.

Alla luce di queste premesse, potranno risultare più chiari i ragionamenti economici che seguiranno.

L'investimento economico di SOLVAL dunque, doveva rientrare in un budget piuttosto limitato in modo che potesse produrre un ritorno dell'investimento convenientemente rapido.

A seguire si riporta un' analisi dei costi di investimento di dettaglio, per tutte le opere coinvolte: impiantistica, civile, elettrica, strumentale e di automazione del processo.

Alla fine è stato possibile ottenere un stima dei tempi di ammortamento e di ritorno economico, le quali non sono basate su guadagni noti e quindi da considerarsi ipotetiche.

Preventivo di dettaglio

Opere impiantistiche

- progettazione di base e di dettaglio
- acquisto materiali
- smontaggio, revisione, rimontaggio riserve e macchine di recupero
- realizzazione tubazioni, comprensive di tracciature per NaOH e coibentazioni
- realizzazione carpenteria di servizio impianto
- mezzi di sollevamento e ponteggi.
- verniciature parti in acciaio al carbonio.
- supervisione lavori di costruzione in campo
- prove, verifiche e start-up dell'impianto
- archiviazione documentazione as-built

Opere civili :

- Demolizione parte pavimento esistente
- Realizzazione basamenti riserve e pompe
- Realizzazione cunette di scarico
- Ripristino pavimento
- Smaltimento terra

Opere elettriche

- Alimentazione utenze da attuale quadro utilizzando utenze fuori servizio.
- Le partenze utilizzate dovranno essere modificate e ricablate per poter essere utilizzate tramite comando DCS.

- Un junction-box Amra/ele sarà collocato al fianco del quadro elettrico e verrà utilizzato per gli intercollegamenti con la sala tecnica (comandi e segnalazioni motori elettrici).
- Esecuzione impianto di terra tramite estensione dell'attuale.

Opere strumentali

- Due nuove junction box (n. 1 analogica, n. 1 digitali) saranno collocate in prossimità dell'impianto e verranno cablate con multicavi direttamente verso la sala tecnica.
- Prevista una linea aria Amra dedicata con clarinetta distribuzione e valvole.

Opere di automazione

- E' previsto l'acquisto del materiale hardware necessario al caricamento dei segnali. Con tale attività il sistema DCS sarà saturato non permettendo in futuro ulteriori caricamenti.

Preventivo complessivo

Totale preventivo (kEur)	188,66
-------------------------------------	--------

Sapendo il costo previsto complessivamente di tutto l'impianto, si può fare una stima ipotetica dei tempi entro cui l'investimento verrà ammortizzato e si avrà un rientro economico.

Per fare questa valutazione è necessario sapere che SOLVAL® riceverà un'ammenda economica per il trattamento dei Sali (costo smaltimento per ENEL) ed è previsto anche, una sorta, di accordo economico con Solvay Chimica S.p.A. (Amministrativamente sono due enti separati) per il recupero della salamoia prodotta.

La valutazione dei tempi è stata fornita dalla direzione e attesta la validità anche dal punto di vista economico finanziario dato che:

- Si prevede di iniziare ad avere un ritorno economico, e quindi di recuperare l'investimento dopo 15-18 mesi, questo dato che si prevede un tempo per la

costruzione dell'impianto di circa 6 mesi ed un tempo di avviamento e start up di altri 3 mesi, per riuscire ad andare a regime in massimo 3 mesi.

- L'ammortamento dell'investimento è di 18000 euro anno, per un tempo totale di ammortamento di circa 10 anni.

Tempi di:	(anni)
Ritorno economico	<2
Ammortamento	10

5 VALUTAZIONI di SICUREZZA IMPIANTISTICA

Premessa:

La presente valutazione di sicurezza impiantistica è stata sviluppata autonomamente dalla candidata, utilizzando dati reali forniti da SOLVAL e collaborando esclusivamente con la Facoltà di Ingegneria Chimica dell'Università di Pisa.

SOLVAL adotta propri sistemi di valutazione della sicurezza dei propri impianti in conformità con le norme vigenti in materia.

Per poter avere una prospettiva completa, della progettazione di un impianto, è necessario valutarlo anche dal punto di vista della sicurezza.

Si deve capire dunque, se sono presenti criticità che possono manifestarsi come pericoli potenziali, per il personale d'impianto o addirittura per il territorio circostante.

Gli impianti a maggior rischio industriale, sono quelli che trattano materie infiammabili e/o esplosive, questi sono sottoposti a normative stringenti, come la ben nota Normativa Seveso.

Sul nuovo impianto di trattamento dei PSS-ENEL, sono state svolte due analisi di affidabilità e sicurezza dell'impianto e della sostanza trattata.

La prima analisi di sicurezza affrontata, è un' analisi a METODO A INDICI, solitamente questo studio è impiegato come primo step per le analisi di sicurezza.

Con questo metodo si vuol valutare il rischio attribuibile a ogni apparecchiatura costituente l'impianto in oggetto.

Il metodo si basa sulla valutazione di indici di rischio di incendio ed esplosione, tenendo conto delle sostanze presenti, della tossicità delle sostanze e delle realtà impiantistiche.

Lo stato italiano prevede l'applicazione dell'analisi dei rischi per impianti industriali attraverso questo metodo, nel DPCM del 31 marzo 1989.

In definitiva il metodo individua aree critiche nell'attività industriale e lo fa preliminarmente alla nascita di un impianto e viene ripetuto durante la vita dello stesso e per sue eventuali modifiche.

Il nuovo impianto di trattamento di PSS-ENEL, non ha a che fare con materie infiammabili ed esplosive, ma si sfrutta questo metodo per attestare la non pericolosità di questa nuova sezione, potendo così affermare che la sua introduzione, non aumenta la criticità dell'intero impianto SOLVAL.

Va segnalato infatti, che SOLVAL ha effettuato sulle linee oggi esistenti, analisi di sicurezza, che hanno portato alla stesura di un Hazop sulla linea 1, riguardante un determinato Evento che può manifestarsi sotto particolarissime circostanze di esercizio.

Era dunque interessante capire se, la costruzione di questa nuova sezione di trattamento, potesse in qualche modo interagire con questa pericolosità.

Metodo a indici

Come atteso, la stesura di questa analisi è scarsamente fattibile, si è proceduto da prima suddividendo l'intero impianto SOLVAL in unità, ossia zone da valutare.

Dopo di che è risultato evidente che, date le dimensioni e le quantità trattate dalle linee 1 e 2, l'unità contenente la nuova sezione, se analizzata come unità unitamente a linea 2, la nuova sezione, non dava contributo aggiuntivo, se analizzata da sola, dava valori irrisori di ogni indice. Il problema principale per questa analisi è che il decreto DPCM del 31 marzo 1989, su cui si basa, sono tabulate tantissime sostanze, tutte più o meno note sia infiammabili che non.

Sia i PSR che i PSS, non sono sostanze, sono un insieme di composti, per lo più inorganici, con composizione sempre differente, per i quali non si possono trovare indici tabulati di alcune genere.

Quindi era inutile procedere ad un'analisi con MI, della nuova sezione di impianto, poiché la sostanza chiave per quantità e infiammabilità, sarebbero stati i PSS, per i quali non si hanno indici tabulati.

Risulta quindi molto più interessante e produttivo, anche ai fini di una maggior conoscenza dei PSS, farne uno studio di tossicità, che lo caratterizzi completamente..

Analisi di tossicità

Quest' analisi è solitamente parte integrante del metodo a indici, essa prevede di dare un indice intrinseco di tossicità per ogni sostanza presente nell'attività industriale.

In questo caso la sostanza presa in esame sono i PSS, si desidera fornire un loro specifico indice di tossicità, a confronto con sostanze note che sono presenti nel processo produttivo SOLVAL., anch'esse pesate sulle quantità con cui sono presenti.

Per lo studio di tossicità, i PSS verranno analizzati come l'insieme di sostanze che li compongono, sostanze selezionate fra quelle presenti in maggiori quantità.

Lo studio della tossicità intrinseca è stato basato su un rapporto di analisi svolto da ENEL, sui PSS prodotti nella sede di Torrevaldaliga.

Per lo studio di tossicità dei PSS si proceduto in questo modo:

- Sono state selezionate, le sostanze nei PSS, presenti in maggiore quantità.
- Su ogni sostanza è stato stimato il relativo indice intrinseco di tossicità (IIT)
- Si è fatta una media pesata sulle quantità degli indici ricavati
- Si è stimato un IIT dei PSS

Una volta stimato l'indice IIT relativo alle sostanze che compongono i PSS, esso deve essere reso confrontabile con gli IIT delle altre sostanze presenti in impianto.

Ossia, per avere un'idea della tossicità dei PSS, in relazione alle quantità con cui sono presenti in impianto, si deve confrontare l'indice IIT relativo, con gli IIT delle altre sostanze presenti in SOLVAL anch'esse relativizzate alle loro quantità.

In questo modo si ottiene una valutazione di tossicità, per confronto.

La formula che esprime l'indice intrinseco di tossicità, è riportata di seguito, essa tiene di conto delle proprietà intrinseche di una data sostanza, relativamente all'esposizione personale diretta e ambientale

$$IIT = \frac{(PCF + PT + PET) \cdot BC \cdot (PED + DA + PE)}{976.5} \cdot 100$$

Dove:

PCF: Valore dei coefficienti attribuiti ad alcune proprietà chimico - fisiche considerate rilevanti agli effetti tossici (TAB 7 parte A DPCM'89)

PT: Valore dei coefficienti attribuiti alla proprietà tossicologiche (TAB 7 parte B DPCM'89)

PET: Valore dei coefficienti attribuiti alla proprietà ecotossicologiche (TAB 7 parte C DPCM'89)

BC: Valore dei coefficienti attribuiti alla bioconcentrazione (TAB 7 parte C DPCM'89)

PED: Valore dei coefficienti attribuiti alla località di esposizione diretta (TAB 7 parte D DPCM'89)

DA: coefficiente attribuito alla diffusione ambientale (TAB 7 parte D DPCM'89)

PE: coefficiente attribuito alla persistenza (TAB 7 parte D DPCM'89)

I valori di PCF, PT e PET, andranno calcolati come somma degli indici attribuibili a ciascuna proprietà.

Gli altri sono valori singoli scelti sulla base della TAB. 7(parte D)

Valutazione IIT PSS

SOSTANZE in PSS	Qnt(mg/kg)	Xss	PCF	PT	PET	PED	PE	DA	BC	IIT	IITm
TOC (C org tot)	14200	0,014363	11	7	2	1	0,5	0,5	0,5	2,048	0,0294
CLORURI	491000	0,49665	6	2	2	1	1	1	0,5	1,536	0,7629
NITRATI SOLUBILI	1423	0,001439	6	3	0	1	0,5	1	0,5	1,152	0,0016
SOLFATI SOLUBILI	56090	0,056735	5	3	0	1	1	1	0,5	1,228	0,0697
TENSIO ATTIVI	60,8	6,15E-05	11							0	0
ALLUMINIO	38	3,84E-05	3	10	5	0,5	1,5	0,5	0,5	2,304	8,86E-05
BORO	5181	0,005241	3	7	1	0,5	1	0,5	0,5	1,126	0,00590
CALCIO	3604	0,003645	4	0,5	1	0,5	1	0,5	1,5	1,689	0,0061
MAGNESIO	1844	0,001865	4	0	0	0,5	1	0,5	0,5	0,409	0,00076
POTASSIO	1934	0,001956	4	5	2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,844	0,00165
SODIO	392200	0,396713	4	5	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,77	0,3046
VANADIO	4,8	4,86E-06	3	3	2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,614	2,98E-06
SILICIO	21000	0,021242	3	2	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,384	0,00815
AMMINE ALIFATICHE	45	4,55E-05	9	7	2	0,5	1	1,5	0,5	2,765	0,00012
tot	988624,6										IIT_PSS
PSS											1,191249

Valutazione IIT sostanze impianto SOLVAL in maggiori quantità

	Quantità(tonn)	PCF	PT	PET	PED	PE	DA	BC	IIT	IIT m
Na2S	35,1	9	3	16	0,5	0,5	0,5	0,5	2,151	0.339
HCl	33,9	13	3	0,5	0,5	0,5	2	0,5	2,535	0.389
NaOH										0.744
(30-50)	59,9	11	3	4	0,5	0,5	2	0,5	2,765	
FeCl2	1,26	10	2	6	0,5	1,5	1	0,5	2,765	0.015
Na2O*SiO2	48	9	5	6	0,5	0,5	1	1	4,1	0.884
PSS	44								1,912	0.235
TOTALE	222.5									

Nella colonna arancione compaiono gli indici di tossicità intrinseca pesati sulle relative quantità, di tutto le sostanze studiate.

Nella prima tabella si è determinato un indice di tossicità valido per i PSS, valutandolo come media pesata degli indici di tossicità intrinseca di tutte le sostanze che li compongono.

Nella seconda tabella vengono riportati gli IIT delle altre sostanze presenti in stabilimento.

Tutti gli indici a disposizione vengono moltiplicati per una frazione in peso, data dalle quantità di ogni sostanza, rapportate alla quantità totale.

In questo modo si può l' IIT dei PSS con tutte le sostanze presenti in impianto SOLVAL, valutandone la relativa tossicità.

Tossicità che appare trascurabile dal confronto, con gli indici delle altre sostanze.

Tutti gli indici IIT con valore compreso tra 0 e 5, vanno ad indicare, una tossicità di tipo LIEVE, per classificazione da DCPM'89.

6 VALUTAZIONI CONCLUSIVE

La realizzazione del progetto dell'impianto di trattamento dei sali PSS:ENEL si è svolta in fasi successive e a più mani.

Dall'inizio dei contatti fra i due soggetti attivi SOLVAL ed ENEL si è sviluppato attraverso una concatenazione di proficue collaborazioni con differenti facoltà dell'Ateneo pisano.

Una prima fase di analisi chimica, svolta della Facoltà di Chimica Analitica, è stata il punto fondamentale di partenza, quella che ha permesso, l'inizio della concretizzazione del progetto.

Una seconda e ultima fase (per la realizzazione progettuale) è stata svolta grazie alla collaborazione, ormai quasi decennale, fra la Facoltà di Ingegneria di Pisa e il Gruppo Solvay.

In particolare, in questo caso, la Facoltà di Ingegneria Chimica, ha apportato il suo contributo al fine preposto, delle progettazioni di impianto.

La progettazione dell'impianto, a sua volta ha visto anche coinvolti, più settori del gruppo Solvay Chimica Italia S.p.A e SOLVAL S.p.A..

Nella collaborazione con la Facoltà di Ingegneria Chimica, SOLVAL, è stato il centro nevralgico dell'idealizzazione dell'impianto e di tutte le fasi di progettazione di dettaglio.

L'Unità Servizi Tecnici dello stabilimento Solvay Rosignano, ha offerto il supporto tecnico, per la stesura del P&ID di dettaglio, per la verifica degli organi di sollevamento solido e delle apparecchiature di agitazione dell'ex impianto Clarene.

I laboratori SOLVAL e Solvay, hanno fornito i dati specifici richiesti, man a mano che nuovi problemi o idee si facevano avanti.

Il risultato ottenuto è fonte quindi di una sinergia di forza e di metodi che hanno portato al risultato ottenuto.

Tale risultato, ora rappresenta il nuovo punto di partenza per la fisica realizzazione dell'impianto.

La realizzazione dell'impianto, è prevista entro il 2015, l'auspicio è che la richiesta di smaltimento di sali residui provenienti da centrali ENEL aumenti nel tempo.

Per come è stato progettato l'impianto sarebbe perfettamente in grado di assorbire quantitativi maggiori, fino a 4 volte (circa 8000 kg/h).

Nell'ambito industriale, lo sviluppo di processi come questo, in cui si utilizza come materia prima quello che fino ad ora era uno scarto industriale, continuano a destare molto interesse.

Sono molti infatti i progetti sia di ricerca che di applicazione che si stanno occupando di studiare questi prodotti residui.

Il circuito virtuoso, di cui SOLVAL è soggetto attivo, che porta un prodotto pronto per lo smaltimento a divenire prodotto vendibile o usufruibile nuovamente, è uno scopo alto per qualsiasi soggetto industriale.

Qualunque soggetto industriale che trattando i propri fumi di scarico, produca residui solidi solubili può riuscire a creare un circolo virtuoso di questo tipo.

Ovviamente a seconda del tipo di composizione del residuo, si provvederà a studiare una nuova chimica di processo che provveda alla rigenerazione del residuo e quindi alla produzione di materie prima anche differenti

L'impianto di trattamento dei sali PSS ha prodotto per ENEL, SOLVA e SOLVAY CHIMICA, questo circolo virtuoso i cui vantaggi, sono effettivamente un'ampia gamma:

- Riduzione dei volumi di scarto da smaltire
- Diminuzione dello sfruttamento di discariche, le quali voltano verso una lenta ma inesorabile scomparsa
- Eliminazione di effluenti liquidi da processi di trattamento emissioni gassose
- Miglioramento della qualità di utilizzo di termovalorizzatori (PSR) e centrali a carbone.
- Produzione di energia pulita
- Recupero di materie prime a valor aggiunto
- Minor sfruttamento delle risorse naturali, salgemma da giacimenti

Esistono anche altre soluzioni di trattamento per questo tipo di prodotti residui, trattamenti sicuramente più dispendiosi, ma che possono portare alla formazione di nuovi prodotti con valor aggiunto ancora più alto.

Un esempio di questo è la cristallizzazione frazionata, questa operazione è un tipo di cristallizzazione che avviene, per la precipitazione controllata di un composto in soluzione mediante la variazione di pressione, temperatura o concentrazione.

Più precisamente con il termine "cristallizzazione frazionata", si deve intendere un processo in cui una massa solida contenente composti diversi, (tipo i prodotti solidi residui e sodici di cui ci siamo occupati) viene portata oltre il punto di fusione.

In seguito, mediante raffreddamento lento, fino ad una precisa temperatura, si ottiene la precipitazione del soluto desiderato, la soluzione rimasta invece, viene inviata alla separazione.

Spesso questa separazione è seguita da un ulteriore raffreddamento, con separazione ulteriore dello stesso composto, o di un altro, con valori di solubilità più bassi ecco perché è denominata cristallizzazione frazionata. Questo tipo di operazione avviene a mezzo di cristallizzatori.

Risulta evidente da questa descrizione, che i prodotti solidi su cui si vuole effettuare questa operazione, devono contenere quantità consistenti di composti ad alto valore aggiunto, per poter giustificare, la dispendiosità di tale processo.

Portare solidi a fusione per poi raffreddarli in modo puntuale, e ricavarne specifici soluti, richiede un forte investimento impiantistico, nonché di energia.

BIBLIOGRAFIA

AA.VV., *Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA). Allegato tecnico*, Solvay Valorizzazione Alkali SOLVAL S.p.A., marzo-aprile 2012.

AA.VV., *Handbook of industrial mixing*, Paul E.L., Atiemo-Obeng V.A., Kresta S.M. (a cura di), Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, 2004.

AA.VV., *Perry's chemical engineers' handbook. 7th edition*, Perry R.H., Green D.W., Maloney J.O. (a cura di), McGraw-Hill, 1997.

Bakker et al., *The laminar and turbulent flow pattern of a pitched blade turbine*, Trans IChemE, Vol. 74, Part. A, Maggio 1996.

D.P.C.M. 31 marzo 1989 e s.m.i., *Applicazione dell'art. 12 del decreto del Presidente della Repubblica 17 maggio 1988, n. 175, concernente rischi rilevanti connesse a determinate attività industriali.*

Da Vià L., *Applicazione di un tomografo a resistenza elettrica allo studio della miscelazione in reattori bifase agitati meccanicamente*, Università di Bologna, A.A. 2010-2011.

Durante D., *Modeling of a trickle-bed reactor for L-Arabinose Hydrogenation*, Università degli studi di Padova. Åbo Akademi University, A.A. 2010-2011.

Galletti C., Brunazzi E., *Flow instabilities in mechanically agitated stirred vessels*, in Shulz H.E., Andrade Simões A.L., Lobosco R.J. (a cura di), *Hydrodynamics – Advanced Topics*, Chapt. 10, InTech, Dicembre 2011.

Hammer M.J., *Manuale di tecnologia dell'acqua*, Milano, Tecniche Nuove, 1993.

Kagoshima M., Mann R., *Development of a networks-of-zones fluid mixing model for an unbaffled stirred vessel used for precipitation*, Elsevier, Chemical Engineering Science, Vol. 61, 2006.

Kern D.Q., *Process heat transfer*, McGraw-Hill International Editions. Chemical Engineering Series, 1950.

Kresta S.M., Anthiern G.L., Parsiegla K., *Mixing effects in silver halide precipitation. Linking theory with practice using a multi-mechanism model*, Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design, Vol. 82(A9), Settembre 2004.

Morreale E., *Caratterizzazione chimica Sali SEC Enel*, Università di Pisa, A.A. 2009-2010.

Petarca L., Tognotti L., *Dispense del corso di Impianti chimici II e Ingegneria chimica ambientale*, Università di Pisa, A.A. 2007-2008.

Robuschi, *Manuale di uso e manutenzione per pompe centrifughe*, Robuschi S.p.A.

Rovere Massarani E., *La chimica delle acque. Guida pratica alla conoscenza e al controllo delle acque naturali ed usate*, Milano, Franco Angeli Editore, 1975.

Zanelli S., *Dispense del corso di Affidabilità e sicurezza degli impianti chimici*, Università di Pisa, A.A. 2010-2011.

RINGRAZIAMENTI AZIENDE

Questa parte di ringraziamenti è dedicata a tutte le persone che mi ha dato la possibilità effettiva di realizzare questa tesi, Chi mi conosce sa che sono sufficientemente espansiva e sentimentale da fare più pagine di ringraziamento che di lavoro tecnico..ma cercherò di essere sintetica.

Un primo Grazie va ufficialmente a Solvay, ne faccio parte indirettamente da sempre. Vivo a Rosignano, i miei nonni e mio zio vi hanno lavorato e dedicato una vita, mio padre che ha sempre desiderato farne parte, lo ha fatto per 30 anni da esterno con onestà e passione. Sono la prima laureata della mia famiglia, probabilmente non ne farò mai parte ufficialmente, ma grazie a questa laurea ho potuto conoscere, chi la Solvay la fa davvero funzionare, le persone.

Lo stabilimento è in realtà un piccolo paese e a volte una grande famiglia, con i suoi problemi e le sue discussioni.

Io di questo paese ho potuto ben apprezzare due quartieri, che mi hanno accolta come una di casa, una figlia, o una sorella.

SOLVAL, il quartiere di periferia,
(perché dislocato fuori dal parco industriale),

A SOLVAL, non c'è una sola persona che io non ricordi con affetto, dal primo giorno, mi hanno accolta, ascoltata, stimata e considerata come una di loro.

Grazie all'Ingegnere Davide Mantione, per la possibilità offertami e per la gentilezza.

Grazie a Roberto, per avermi accolta con entusiasmo per questo progetto, grazie per le parole di sostegno e per aver sempre detto buone cose sul lavoro svolto.

Grazie a Mario, uno degli uomini più onesti e interessanti che io abbia mai conosciuto, mi hai aiutato tantissime volte e mi hai spiegato le cose in modo pratico e inequivocabile, grazie perché mi hai dato spesso anche lezioni di vita, inconsapevoli (forse), grazie perché mi hai voluto bene come se fossi di famiglia.

Grazie a Marco, insieme abbiamo svolto tutto il lavoro di progettazione, mi hai portato in giro per gli impianti a farmi vedere le cose dal vivo, in laboratorio a fare le prove, ti sei entusiasmato nel lavorare riparlando dei tuoi e miei prof., mi hai tranquillizzata quando mi innervosivo e abbiamo riso insieme. Grazie per essere stato sempre te stesso con me e per la passione sincera che metti nel tuo lavoro.

Grazie ad Andrea (Gatto) un amico sincero, che ha sempre avuto un pensiero attento per me, mi hai sempre ascoltata e consigliata per il meglio, grazie perché i primi tempi sei stanco un appoggio insostituibile per farmi sentire a mio agio.

Grazie a Graziano, mi hai sempre ascoltata e consigliata, ogni volta che avevo bisogno di qualcosa eri sempre disposto ad aiutarmi.

Grazie a Carlo e Francesco, per la simpatia, per l'entusiasmo verso i miei dolci, per l'interesse per come stavano andando le cose. (ah France congratulazioni!)

Grazie a Simone, Riccardo, Simi, Alessandro, grazie a tutti voi per i pranzi dietetici, i consigli calorici, le parole di sostegno e l'interesse nei miei confronti,

Grazie SOLVAL che mi ha adottata, vi ringrazio tutti per avermi permesso di far parte di questa famiglia.

UST il quartiere della tecnica,

Ho trascorso un tempo minore a UST, ma non per questo meno intenso, qui ho trovato altri nuovi colleghi e amici.

Cleofe: grazie per tutto, te sai quanto sostegno mi hai offerto... ti ritroverai anche qualche pagina più avanti.

Massimo Guglielmi: grazie per la considerazione professionale che mi hai dato, per i suggerimenti attenti e per il materiale prezioso.

Lorenzo Bagnoni: per la spontaneità e il modo così naturale con cui mi ha accolta.

Grazie a Gabriele e Pietro per le risate, i consigli tecnici, per autocad, per il sostegno sempre offertomi e l'affetto sincero che facevate trasparire

Grazie a Gianni, Andrea, Mirio, per tutti i caffè alla moka, per i preziosissimi consigli di autocad, per le battute, le risate e le storie raccontate.

Grazie a Curzio, Giacomo, Federica, Massimiliano: Grazie per l'aiuto per le chiacchierate, per le risate, per i pranzi e i passaggi a mensa. Grazie per l'interesse e l'affetto che mi avete dato.

Grazie a Giampaolo: per l'esperienza, la competenza e l'aiuto tecnico e morale. Grazie per le belle parole spese .

Grazie a Walter: per essersi ricordato del mio nonno ed avermi fatto vedere i suoi vecchi disegni in archivio.

Grazie a Davide : per tutte le stampe dei P&ID e per avermi fatto trovare fisicamente i disegni di nonno in archivio. Un'emozione unica.

Grazie a tutti quelli di cui non citato il nome per paura di sbagliare o dimenticarne qualcuno, ma che comunque sono stati importanti, per visitare apparecchiature, per scambiare opinioni o per confrontarsi.

Grazie a tutti, se troverò lavoro in un posto con persone come voi, lavorerò serenamente.

RINGRAZIAMENTI PROFESSORI

Grazie al Professor Nicolella per aver accolto di buon grado il nuovo progetto SOLVAL, consentendomi di fare questa bella e formativa esperienza. Grazie inoltre per l'umanità e la gentilezza con cui mi si è sempre rivolto e per i consigli durante la realizzazione del progetto.

Grazie al Professor Pannocchia per i consigli e i preziosi suggerimenti dati durante la realizzazione del progetto. Grazie soprattutto per la disponibilità continua di tutti questi anni, per l'umanità e la profonda affinità con gli studenti.

RINGRAZIAMENTI PERSONALI

Grazie a Babbo, per l'amore infinito, per la soddisfazione che leggo nei suoi occhi, per la pazienza, per la tolleranza. Grazie per avermi cresciuta nel modo che hai fatto, la stima e il rispetto che provo nei tuoi confronti non riuscirai mai a vederli fino in fondo, sei troppo modesto. Spesso andiamo allo scontro, ma io adoro discutere con te. Sei l'esempio di uomo migliore che io conosca, con dei difetti come tutti, ma il migliore. L'amore che ho per te è così grande che non riuscirò mai a dimostrartelo abbastanza.

Grazie a Mamma, la mia dolce e splendida Mamma. Non mi comporto con te, sempre come meriteresti e mi sento un'ingrata per questo. Ma ti amo di un amore che non si quantifica, e spero di riuscire a dimostrartelo. Sei sempre stata una mamma perfetta, da manuale. Ti devo tanto della quasi donna che sono oggi e ti ammiro per l'amore e l'onestà, con cui muovi tutte le parti del tuo mondo. Grazie mamma.

Grazie ai miei genitori perché insieme sono invincibili. Grazie per gli enormi sacrifici fatti per me, per il sostegno costante, per l'ambizione e la fiducia che spero di non deludere mai e di non averlo fatto in passato. Grazie perché mi avete dato tutto quello che si può dare a un figlio, vorrei essere in grado di fare per un figlio futuro, tutto quello che avete fatto voi per me. Per ringraziarvi posso solo cercare di essere me stessa, tirando fuori tutto il meglio che mi avete dato e insegnato.

Grazie a Alessio, sei il mio compagno, il mio porto sicuro, la mia isola di trasgressione. Sei il complesso connubio di elementi che fa di te, la persona con cui voglio trascorrere la mia vita. Grazie per avermi supportato e sopportato fino a qui, ora ha inizio una nuova

fase, con nuovi traguardi da raggiungere. Grazie perché ti devo tanto di questa laurea, nei momenti di bassa, mi hai sempre risollevato. Sei nato per questo mestiere e mi hai insegnato ad amarlo a mia volta. Grazie per l'amore che provi per me e per come nei momenti di debolezza tu non riesca più a nascondere.

Grazie a Zio Piero, a cui ho dedicato questa tesi, per l'aiuto e il sostegno pieno di amore e orgoglio che mi hai sempre dato. Hai lottato come un leone contro tutto e tutti, sempre con un obiettivo futuro, sempre con buoni propositi e ambizioni. Questo tuo carattere forte e battagliero mi sarà sempre di esempio. Ti parlo spesso e non mi perdonerò mai del tutto di non aver fatto in tempo .. Ti vorrò sempre un bene infinito ...

Grazie a Zia Maria, il tuo affetto e la tua attenzione ai miei progressi mi hanno sostenuta e commossa, anche nei momenti più difficili hai sempre avuto a una buona parola per me. Spero di averti resa orgogliosa e ti chiedo scusa. Ti voglio un bene gigante Zia!

Grazie a Sabri la mia cugina speciale, grazie per la tua forza, per l'appoggio e il sostegno. Grazie per avermi spronato e mai colpevolizzato. Grazie per volermi così bene anche se da piccola ti torturavo. Grazie perché sei un esempio che seguo da sempre, ti ammiro davvero e ti ringrazio per essere la splendida persona che sei.

Grazie a Fede, che ha reso tutti noi un po' più forti, grazie per rendere felice la mia Sabri e per supportare Zia come un figlio. Grazie per le parole di sostegno durante questo lungo percorso e per la battuta che rilassa gli animi, che hai sempre pronta.

Grazie a Nonno Demare, che è una roccia e che mi sostiene da sempre. Hai sempre creduto in me e mi hai sempre stimato, aiutato e amato senza condizionamenti. Grazie per esser stato un insegnante di vita, per i consigli preziosi e tutto il tempo che mi hai dedicato. Con amore infinito, dalla tua nipote devota, ancora grazie.

Grazie a Zio Carlo, anche con poche parole mi hai sempre fatto sentire la tua fiducia e il tuo sostegno in questi anni.

Grazie a Nonna Gaetana, manchi ormai da alcuni anni, ma il mio pensiero va spesso a te, non c'eri già più quando ho iniziato questo percorso, ma molto di quello che sono riuscita a fare lo devo a te, perché mi hai insegnato tanto. Il rispetto, le buone maniere, l'essere buoni e gentili. La Martina che sono oggi si è formata grazie anche ai tuoi principi e al tuo amore. Mi manchi.

Grazie a Nonna Navarina, una nonna dolce e premurosa con me, di poche parole, ma di grandi gesti e umiltà. Una persona che mi ha insegnato l'importanza delle piccole cose. Con semplici gesti, mostravi tutto il tuo amore, indimenticabile la tua cucina. Mi manchi.

Grazie a Nonno Guerrino non ti ho conosciuto ma chiedo spesso di te, sono sempre più curiosa negli anni, di sapere come eri. Grazie per aver creato la famiglia Bichisecchi, grazie per questo nome che porto con orgoglio e per l'amore e l'affetto che hai creato fra i membri di questa famiglia.

Grazie a Linda, la mia sorella acquisita, sei stata speciale in questo periodo e in tutti questi anni. Sei più di una sorella, sei parte di me e lo sarai sempre. Grazie per la complicità e l'amore fraterno che c'è tra noi, grazie per aver sempre, davvero sempre creduto in me. Grazie per essere la donna onesta, intelligente, buona e brillante che sei. Grazie per la tua amicizia incondizionata, per la fiducia che mi concedi e per l'affetto sincero che provi verso la mia famiglia. Ti voglio un bene infinito. Grazie a Mirko, che rende felice e un po' più spensierata la mia linda, grazie per l'affetto che mi dai!!

Grazie a Mirko, fratello per acquisizione, sei di poche parole, schietto e diretto, grazie per riportarmi alla realtà quando la mia testa prende il volo. Grazie perché mi difendi. Grazie perché mi insegni a non prendermi troppo sul serio ed a sfidare i limiti convenzionali. E grazie per essere entrato a far parte della nostra vita. Ti voglio bene.

Grazie a Cleofe, grazie per tutto l'aiuto che mi hai dato in questi anni, per le opportunità di conoscere impianti reali e lavorarci da vicino. Grazie per la fiducia che mi hai dato, per il sostegno e per l'affetto. Grazie di cuore.

Grazie alla famiglia Mancini:

Tiziana: Grazie perché sei sempre stata piena di premure e attenta al mio percorso. Mi hai sempre dato il giusto consiglio e mi hai trattato come una figlia. Grazie di cuore.

Marco: Grazie per il sostegno e i complimenti ad ogni passo in avanti che facevo, Grazie per le chiacchierate politico-sociali e su Livorno com'era.. Sei una fonte inesauribile di argomenti e interessi.

Andrea e Carmen: Ringrazio i miei cognatini per essersi sempre interessati a me e al procedere dei miei studi, grazie per avermi sempre ascoltata e coccolata. Vi voglio bene

Nonno Renato: Il mio debole per i nonni è risaputo, sei un signore riservato ma con un cuore immenso, che a volte mi hai permesso di intravedere.

Gli Zii: Grazie per le attenzioni che avete sempre rivolto a me e alla mia famiglia.

Grazie a Francesca amica di una vita, onesta, leale, amorevole e frizzante. Grazie perché se anche lontana, ti sento vicina da sempre. Grazie della qualità del tempo che trascorriamo insieme. Grazie per il sostegno e la forza infusami. Ti lo voglio ^-^

Grazie a Caterina, negli ultimi 2 anni sei stata la mia compagna fedele, abbiamo condiviso tutto, ansie, panico, soddisfazioni e momenti di gioia. Grazie per il supporto morale e materiale. Lo spronarci a vicenda ci ha portate allo scopo finale. Grazie a te ho apprezzato di nuovo studiare a Pisa e ho trovato un' amica sincera. Ti voglio bene.

Grazie alle mie splendide ballerine (in stand - by):

- Grazie a Lucia che si farà 480 km, per ascoltare 20 minuti di presentazione, solo per poter essere presente e sostenermi di persona. Grazie amica perché sei davvero preziosa per me. Un'amica insostituibile, per la tua schiettezza e per il tuo modo meraviglioso di apprezzare il mondo, con gli occhi pieni d'amore, qualunque difficoltà tu debba affrontare.
- Grazie a Paola, perché se anche ci vediamo poco, hai sempre una parola affettuosa e di sostegno. Sei diventata una donna matura e mi dai sempre dei nuovi punti di vista da cui vedere le cose, aiutandomi a farmi meno problemi. Con Gabri create un coppia scoppiettante, grazie anche a te Gabri per aver sempre creduto che ce l'avrei fatta.
- Grazie a Elena, poche parole, ma sempre quelle giuste che ti fanno sentire compresa e sostenuta. Grazie perché sei davvero una persona fantastica. Ti stimo e tengo moltissimo a te e alla tua opinione.
- Grazie a Mamma Giulia, per il regalo più bello del mondo, farci diventare zie di una cucciola dolcissima. Grazie perché l'amore che mi hai sempre dimostrato, mi hai fatto sentire importante e compresa.

Grazie a Giulia alla mia dolce cugina ormai bolognese di adozione, che mi manca un sacco! Grazie perché davvero da parte tua ho sempre sentito un forte appoggio e mi hai sempre spronata verso questo obiettivo! Ti voglio bene!

Grazie alla Ire, mamma amorevole, che non si scorda mai di me e di prepararmi cenette con i fiocchi, mi fai l'apple pie per la laurea???'buoonaa!!Grazi per le attenzioni che mi riservi e l'appoggio morale!Ti voglio bene!

Grazie a Teresa per il continuo sostegno, per la ricerca spontanea della mia compagna e per l'affetto sincero che mi dimostri. Sei sempre stata una persona speciale per me. Grazie anche a Larry per il carattere solare e per le uscite a 8 mani che sono sempre fantastiche. Vi voglio bene .

Grazie a Cristina per essere rimasta la stessa negli anni e aver sempre avuto una parola di sostegno e mai di biasimo. Grazie per ricordati sempre di me, almeno con una telefonata, io sono meno brava.. ti voglio bene.

Grazie a Eva, lontana e indaffarata, ma finalmente meritatamente felice, anche se ci sentiamo poco, ho sempre sentito il tuo sostegno sincero. Ti voglio bene