



## Ricerca di Sistema elettrico

# Sperimentazione di una sezione di recupero di acido solforico da fumi di ossicombustione

*C. Frau, E. Loria, F. Poggi*

## SPERIMENTAZIONE DI UNA SEZIONE DI RECUPERO DI ACIDO SOLFORICO DA FUMI DI OSSICOMBUSTIONE

Caterina FRAU, Eusebio LORIA, Francesca POGGI (Sotacarbo)

Settembre 2016

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Produzione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto B.2: Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Obiettivo b: Cattura della CO<sub>2</sub> mediante Ossi-Combustione

Sub obiettivo b.2: Sperimentazione di una sezione di recupero di acido solforico da fumi di ossicombustione

Responsabile del Progetto: F.R. Picchia, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *“Produzione di energia elettrica da combustibili fossili, cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>”*

Responsabile scientifico ENEA: Paolo Deiana

Responsabile scientifico SOTACARBO: Enrico Maggio



## Indice

SOMMARIO .....	4
1. INTRODUZIONE.....	6
2. STATO DELL'ARTE SULL'OSSIDAZIONE DI SO <sub>2</sub> A SO <sub>3</sub> .....	7
2.1. OSSIDAZIONE CATALITICA DI SO <sub>2</sub> .....	7
2.2. PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	9
3. BREVE DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO IOSTO .....	10
3.1. SISTEMA DI DISTRIBUZIONE GAS DA BOMBOLE (MODALITÀ SIMULATED GAS).....	14
3.2. SEZIONE DI DISIDRATAZIONE DEI FUMI DI COMBUSTIONE (MODALITÀ EXHAUSTED GAS).....	15
3.3. REATTORE CATALITICO A DUE STADI .....	15
3.2. COLONNA DI ASSORBIMENTO .....	16
3.4. SEZIONE DI STOCCAGGIO ACIDO CONCENTRATO.....	17
3.5. SISTEMA DI REGOLAZIONE E CONTROLLO .....	18
3.6. ANELLI DI REGOLAZIONE E INTERBLOCCHI DI SICUREZZA .....	21
3.7. SISTEMA DI CAMPIONAMENTO E ANALISI DEI GAS .....	24
4. TEST SPERIMENTALI.....	24
5. RISULTATI PRELIMINARI DEI TEST.....	27
5.1. REAZIONE DI OSSIDAZIONE .....	27
5.2. VARIAZIONE DI PH E DENSITÀ DELLA SOLUZIONE .....	28
5.3. PROFILO TERMICO NEL REATTORE.....	30
5.4. VERIFICA DELLE TEMPERATURE NEL CIRCUITO DI LAVAGGIO .....	32
5.5. VERIFICA DEGLI INTERBLOCCHI D SICUREZZA ESD.....	32
5.6. CALIBRAZIONE DEI REGOLATORI PID .....	33
6. MODELLAZIONE DELL'IMPIANTO CON ASPEN.....	34
7. CONCLUSIONI .....	34
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	34
ALLEGATO: MANUALE D'USO E MANUTENZIONE.....	35
ALLEGATO: SCHEMI DI CONTROLLO.....	43

## Sommario

La tecnologia di ossi-combustione rappresenta un'opportunità per produrre energia elettrica con un sistema complessivamente a bassissimo impatto ambientale e a costi competitivi. Tale tecnologia, ad oggi allo stadio pilota-dimostrativo, è molto promettente su larga scala sia dal punto di vista dell'efficienza del processo di produzione che dal punto di vista ambientale così da essere stata selezionata come una delle soluzioni tecnologiche più convenienti per il progetto dimostrativo CCS Sulcis di prossima realizzazione.

Tale tecnologia è stata sviluppata specificatamente per alimentazione a carbone su una taglia di 5 MW. Al termine di un programma di ricerca conclusosi nel 2010 e a seguito uno studio di ingegneria per un impianto industriale da 350 MW elettrici netti, sono stati affidati alla Sotacarbo lo sviluppo della tecnologia per carboni di basso rango come il carbone Sulcis e il supporto alla disseminazione della tecnologia a livello mondiale.

Successivamente nel 2013, Sotacarbo ha avviato in collaborazione con ENEA e Itea (società italiana del gruppo Sointer – Ansaldo Caldaie), un progetto per la realizzazione di un impianto pilota di ossi-combustione da 48 MW termici, che dovrà essere installato nel Sulcis e sperimentato in scala significativa per la prima volta a livello mondiale. In particolare ITEA Spa è già stata pioniera nella tecnologia di ossi-combustione pressurizzata senza fiamma (flameless) e l'ha poi sviluppata in collaborazione con ENEA nel settore dell'energia da rifiuti tossici su un pilota da 5 MW termici installato a Gioia del Colle.

Lo scopo del pilota di ossi-combustione da 48 MW termici è sperimentare carboni di basso rango, e in particolare carbone ad alto tenore di zolfo, ad una scala di potenza tale da permettere la progettazione di impianti industriali di grande taglia (10-20 volte più grandi) con fattori di rischio industriale accettabili.

Nel 2015 è stato installato, nell'area sperimentale situata presso il Centro Ricerche Sotacarbo, un impianto micro-pilota della capacità di 3 Nm<sup>3</sup>/h per la produzione di acido solforico di grado commerciale con recupero dello zolfo da fumi di combustione provenienti da un ossi-combustore flameless.

L'impianto realizzato, ribattezzato **IOSTO (Innovative Oxyflue SO<sub>2</sub> Treatment and Oxydation)**, rappresenta un prototipo essendo il primo esempio di applicazione della tecnologia di produzione di acido solforico a correnti gassose di fumi di combustione ricche di CO<sub>2</sub> con basse concentrazioni di SO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>. La realizzazione e posa in opera dell'impianto è stata affidata alla ditta Hysytech nella precedente annualità (PAR2014).

Il presente documento è relativo all'obiettivo "*b2 Sperimentazione di una sezione di recupero di acido solforico da fumi di ossicombustione*" della annualità di ricerca PAR2015 che prevede la realizzazione di test funzionali e prove sperimentali sull'impianto IOSTO. Il report riassume i risultati della prima fase di sperimentazione effettuata sull'impianto per la verifica della sua funzionalità rispetto ai valori di progetto, per la verifica della resistenza della strumentazione e dei materiali a contatto con gas e soluzioni acide, per la messa a punto delle procedure per la gestione operativa dell'impianto e per il tuning dei parametri del sistema di regolazione e controllo, in particolar modo durante la fase di riscaldamento del reattore catalitico che rappresenta la fase più critica del processo. In seguito ai test è stato possibile eseguire interventi migliorativi nell'impianto pilota, rendere più stabile e robusto il sistema di controllo e ottimizzare le procedure operative relative alle varie fasi del processo.

L'attività sperimentale riguardante lo studio della reazione di ossidazione catalitica (con catalizzatore a base di Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) di SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> in presenza di grandi quantità di CO<sub>2</sub> e la produzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> per assorbimento di SO<sub>3</sub> in acqua ha riguardato la verifica dell'acidificazione di soluzioni acquose neutre o leggermente acide a seguito della reazione di ossidazione SO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>. L'acidificazione della soluzione è stata valutata tramite misure di variazioni di pH e densità. Tali misure hanno fornito evidenza indiretta del progredire della

reazione di ossidazione nel reattore. Una ulteriore conferma dell'avanzamento della reazione è stata ottenuta dalle misure, effettuate tramite il sistema di analisi gas ABB, di variazione di concentrazione di  $O_2$  nella corrente gassosa tra ingresso e uscita del reattore.

Nei successivi paragrafi verranno descritti brevemente l'impianto IOSTO, la messa a punto delle procedure operative per la conduzione dell'impianto, le problematiche affrontate e risolte ed infine alcuni dei risultati ottenuti dai test.

L'attività sperimentale su IOSTO relativa a questa annualità di ricerca ha consentito di mettere a punto l'impianto pilota e le procedure per la sua gestione. L'attività sperimentale futura potrà riguardare:

- la valutazione e ottimizzazione della efficienza di conversione  $SO_2 - SO_3$  con catalizzatori commerciali a base di  $V_2O_5$  tramite misure di concentrazione della specie  $SO_2$  a seguito di potenziamento del sistema di analisi rispetto a quello attuale;
- la valutazione dell'attività catalitica e di eventuali problemi di coking (legato alle elevate concentrazioni di  $CO_2$ );
- la valutazione del tempo di vita del catalizzatore;
- la valutazione e ottimizzazione del processo (tempo e rese di produzione) di assorbimento in acqua o in soluzioni a basse concentrazioni di  $H_2SO_4$  tramite misure di pH e densità della soluzione.

## 1. Introduzione

Il Ministero dello Sviluppo Economico e l'ENEA hanno stipulato data 21 aprile 2016 l'Accordo di Programma in base al quale è concesso il contributo finanziario per l'esecuzione delle linee di attività del Piano Triennale 2015-2017 della Ricerca e Sviluppo di Interesse Generale per il Sistema Elettrico Nazionale.

Il presente report tecnico afferisce al Piano Annuale di Realizzazione 2015, e in particolare all'Area "Produzione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio", Tema di Ricerca "Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta da combustibili fossili" Progetto B.2 "Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta da combustibili fossili", obiettivo b "Cattura della CO<sub>2</sub> mediante ossi-combustione".

I temi sviluppati nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ENEA e SOTACARBO S.p.A. afferiscono al "Polo Tecnologico per il Carbone Pulito nell'Area del Sulcis", recentemente costituito con accordi siglati dalla Regione Autonoma Sardegna e MiSE.

Tali attività sono finalizzate allo sviluppo e applicazione di tecnologie di cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> attraverso l'ossi-combustione. La miscela gassosa prodotta dalla combustione caratterizzata da un'elevata presenza di molecole triatomiche (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O), hanno un potere emissivo molto elevato, amplificato peraltro dalle condizioni di pressurizzazione della camera di combustione. I vantaggi in termini di efficienza sono legati alla possibilità di minimizzare le perdite di calore e massimizzare i recuperi termici mentre da un punto di vista economico la tecnologia, prevedendo l'allontanamento allo stato fuso delle ceneri, prodotte dalla combustione, offre la possibilità di utilizzare tipologie di carboni di basso rango, più economici di quelli usati e caratterizzati da una bassa temperatura di fusione delle ceneri. Si prevede in prospettiva lo sviluppo di una tecnologia avanzata di ossi-combustione pressurizzata, con la realizzazione di un impianto pilota di potenza di poco inferiore a 50 MWt, il cui progetto esecutivo sarà basato su una tecnologia già testata, a livello sperimentale, in scala 5 MWt sull'impianto ISOTHERM-PWR di Gioia del Colle (BA), sviluppato e realizzato da SOFINTER SpA per la combustione di solidi e liquidi. Con riferimento alla tecnologia prescelta, il sistema che si intende implementare nel Sulcis può essere considerato come l'unico esempio di applicazione del regime MILD alla combustione in ossigeno di carbone, tecnica che presenta significativi vantaggi, sia in termini di efficienza che di economicità, rispetto ad altre soluzioni più tradizionali.

In quest'ambito è proseguita l'attività per quanto riguarda la sezione di conversione degli SO<sub>x</sub> e produzione di acido solforico. L'acido solforico è un prodotto commerciale dai molteplici impieghi ed è il prodotto chimico sintetizzato in maggiore quantità al mondo (200 Mt/y). Pertanto risulta auspicabile un sistema per la conversione degli ossidi di zolfo in acido solforico da abbinare all'impianto di ossi-combustione. Durante la scorsa annualità è stato realizzato su skid un impianto pilota (denominato *IOSTO Innovative Oxyflue SO<sub>2</sub> Treatment and Oxydation*) caratterizzato da una portata dei gas da trattare pari a 3 Nm<sup>3</sup>/h. L'impianto è composto da due unità ovvero la sezione di reazione costituita da un reattore catalitico (che lavora in continuo) e la sezione di assorbimento/produzione di acido solforico (che lavora in batch per la fase liquida).

In questa annualità, insieme a ENEA, sono stati eseguiti i test funzionali per la caratterizzazione e messa a punto dell'impianto oltreché per la verifica dei principali parametri del processo e per la calibrazione del sistema di regolazione e controllo. La fase di caratterizzazione e messa a punto è stata necessaria in quanto il processo è di natura innovativa riguardando l'abbattimento di piccole concentrazioni di SO<sub>2</sub> (al massimo pari a 5% vol) in correnti gassose ricche in CO<sub>2</sub> (fumi di ossi-combustione) con produzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



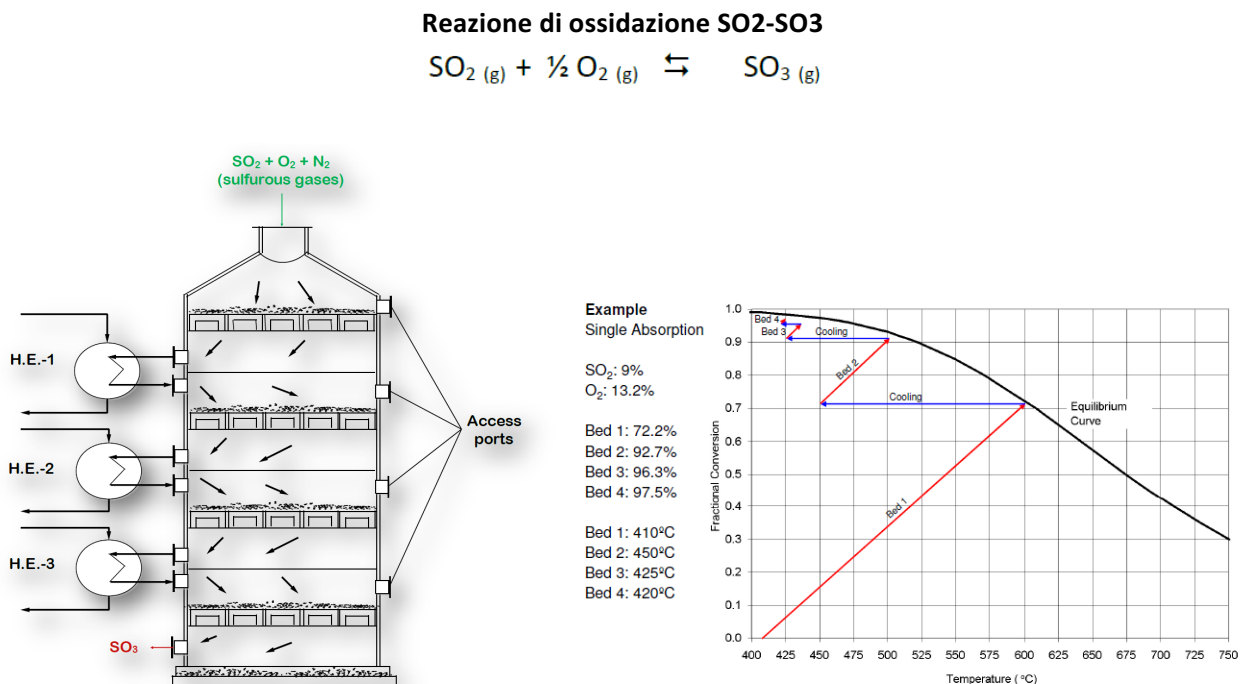
## 2. Stato dell'arte sull'ossidazione di SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>

Il primo processo industriale per la produzione di acido solforico è del 1746 e fu sviluppato a Birmingham (UK), mentre in Italia il primo impianto fu installato a Milano nel 1812. Questi impianti erano basati sul cosiddetto "processo delle camere di piombo" in cui la ossidazione dell'SO<sub>2</sub> avveniva ad opera dell'acido nitrico e l'acido solforico veniva ottenuto per assorbimento di SO<sub>3</sub> in acqua.

Agli inizi del '900 si sviluppò industrialmente il "processo a contatto" che era già noto da qualche decennio. Il primo impianto per la produzione di acido solforico prodotto dal processo a contatto è del 1880 e utilizzava un catalizzatore a base di platino. Successivamente fu sviluppato il catalizzatore a base di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> meno costoso che dal 1930 ha sostituito completamente il Pt, più attivo ma anche più costoso e più facilmente disattivabile.

### 2.1. Ossidazione catalitica di SO<sub>2</sub>

L'ossidazione di SO<sub>2</sub> ad SO<sub>3</sub> [1] è una reazione esotermica (calore di reazione -98.3 kJ/mol) e allo stato attuale viene eseguita con il noto "processo a contatto a più stadi" (Figure 1) che prevede l'utilizzo di un catalizzatore.



**Figure 1** Reattore multistadio per la conversione di SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> a 4 strati con raffreddamento intermedio

Esistono 3 tipi di catalizzatore per tale sistema: platino Pt, anidride vanadica (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ed ossido ferrico. La temperatura di soglia di ciascuno di essi (cioè la temperatura al di sotto della quale il catalizzatore non è attivo) va man mano aumentando passando dai 300 °C circa del Pt ai circa 500 °C dell'Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'utilizzo del platino è da preferire per le temperature più basse a cui esso consente di lavorare con conseguente aumento della conversione, essendo la reazione di ossidazione esotermica.

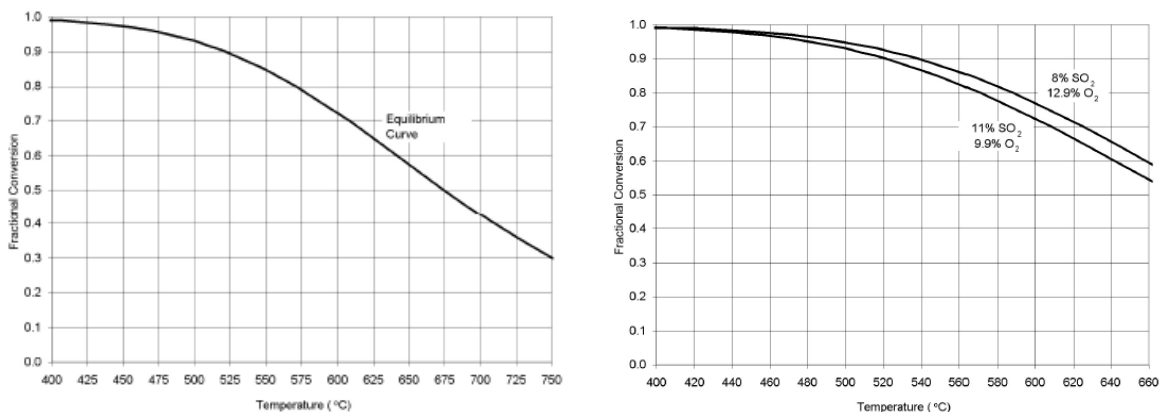
Ciò nonostante il catalizzatore più adoperato è il pentossido di Vanadio che è più conveniente del Platino soprattutto dal punto di vista della resistenza ai veleni. La temperatura di lavoro è pertanto compresa tra i 450 °C, temperatura di soglia del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ed i 500 °C, temperatura al di sopra della quale la conversione si abbassa di colpo. L'intervallo di temperatura nel quale si può agire è dunque molto stretto, inferiore ai 100 °C. Ciò costringe ad evitare di far avvenire la reazione in un unico passaggio sul catalizzatore, il che comporterebbe l'impossibilità di un accurato controllo della temperatura nel reattore. Pertanto negli

impianti di scala industriale, il reattore è composto da diversi strati di catalizzatore inframmezzati da zone di raffreddamento.

Il raffreddamento è attuato tramite scambiatori in cui il fluido refrigerante è la miscela di gas freschi in ingresso al reattore, che si preriscaldano, oppure tramite immissione diretta tra gli strati di catalizzatore di una certa quantità di miscela reagente fresca che si mescola con i gas che hanno già parzialmente reagito. Il reagente adoperato non è ossigeno puro ma aria che consente un migliore controllo della temperatura grazie alla presenza dell'azoto che assorbe parte del calore di reazione. In particolare si utilizza un eccesso d'aria in maniera tale da avere in ingresso al reattore un rapporto  $SO_2/SO_3 = 1$  invece del rapporto stechiometrico pari a 2. La pressione di lavoro è quella atmosferica perché si utilizza aria, quindi con azoto come inerte. Gli incrementi di conversione ottenibili aumentando la pressione sarebbero, in ogni caso, modesti nonostante la reazione di conversione avvenga con diminuzione del numero di moli. Le conversioni che si ottengono industrialmente sono pressoché totali (97-98 %). La temperatura di esercizio è funzione principalmente del tipo di catalizzatore impiegato. Col platino si può operare a 300 °C, mentre il  $V_2O_5$  richiede temperature di poco superiori ai 400 °C.

La miscela gassosa ossidata così ottenuta viene ulteriormente raffreddata in uno scambiatore ad acqua ed inviata alle torri di assorbimento. L'impianto di assorbimento è normalmente costituito da due torri in cui le fasi liquide sono costituite rispettivamente da oleum (miscela  $SO_3-H_2SO_4$ ) ed acido solforico concentrato.

Il catalizzatore più usato a livello commerciale e quello per cui si dispongono la maggior parte di dati sperimentali è a base di  $V_2O_5$  con promotori a base di metalli alcalini (K, Cs) per abbassare la temperatura di esercizio intorno ai 400 °C (430°C nel caso di K). Di seguito è riportata la curva di equilibrio relativa sistema  $SO_2-O_2-SO_3$  con catalizzatore  $V_2O_5$  con promotori alcalini.



**Figure 2 Effetto della temperatura sulla conversione all'equilibrio della reazione utilizzando  $V_2O_5$  con metalli alcalini come promotori per diverse concentrazioni di  $SO_2$  nella corrente gassosa.**

L'effetto dell'aggiunta dei metalli alcalini sulla resa di conversione è riportata nella Figure 3

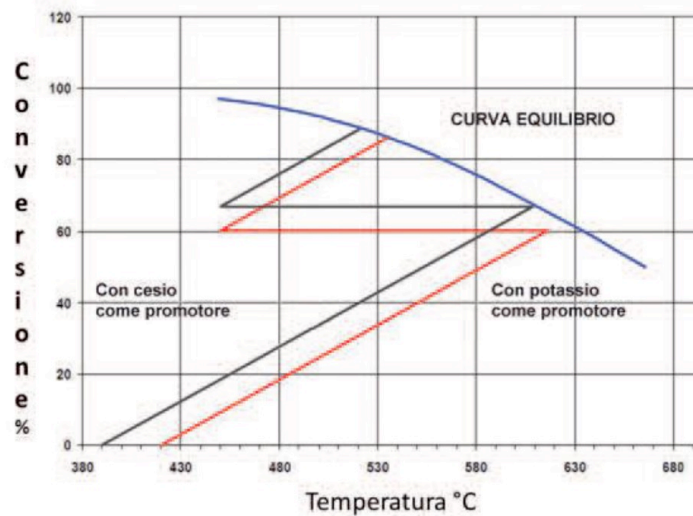


Figure 3 Effetto dell'aggiunta di K e Cs sulla resa di conversione

La conversione si mantiene alta fino a 600 °C, poi si ha un calo all'aumentare della temperatura. Da quanto sopra descritto si evince che la tecnologia per la conversione catalitica di SO<sub>2</sub> ad SO<sub>3</sub> è ben sviluppata e non richiede alcuna attività sperimentale aggiuntiva per una miscela di alimentazione costituita da SO<sub>2</sub> e aria, tipica degli impianti attualmente in esercizio. Nel caso di una corrente gassosa proveniente da un ossicombustore, nella miscela di alimentazione sono presenti grandi quantità di CO<sub>2</sub>. L'effetto del biossido di carbonio sull'equilibrio SO<sub>2</sub> → SO<sub>3</sub> non è attualmente riportato in letteratura e, in particolare, non è nota la risposta del catalizzatore alla presenza di CO<sub>2</sub> nell'intervallo di temperatura di esercizio (300-500°C). La CO<sub>2</sub> potrebbe formare composti carboniosi che influiscono sull'attività catalitica.

## 2.2. Produzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

In uscita dai letti catalitici dello stadio di ossidazione, il gas che contiene SO<sub>3</sub> viene inviato ad un assorbitore che è costituito da acido solforico concentrato; l'assorbimento in acqua o soluzione acide diluite infatti provocherebbe un eccessivo riscaldamento della soluzione con formazione di nebbie che generano problemi di corrosione. Il prodotto dell'assorbimento industrialmente è quindi costituito da acido solforico fumante (oleum), cioè da una soluzione di SO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Negli impianti a doppio stadio di assorbimento si interpone uno stadio di assorbimento, in genere prima dell'ultima sezione catalitica, per aumentare l'efficienza del processo di conversione che raggiunge così valori prossimi al 100 %.

### 3. Breve descrizione dell'impianto IOSTO

Una descrizione dettagliata dell'impianto "as built" (di cui il P&I in Figure 4) è riportata nel report "Realizzazione della sezione di recupero di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e prove funzionali" (RdS/2014).

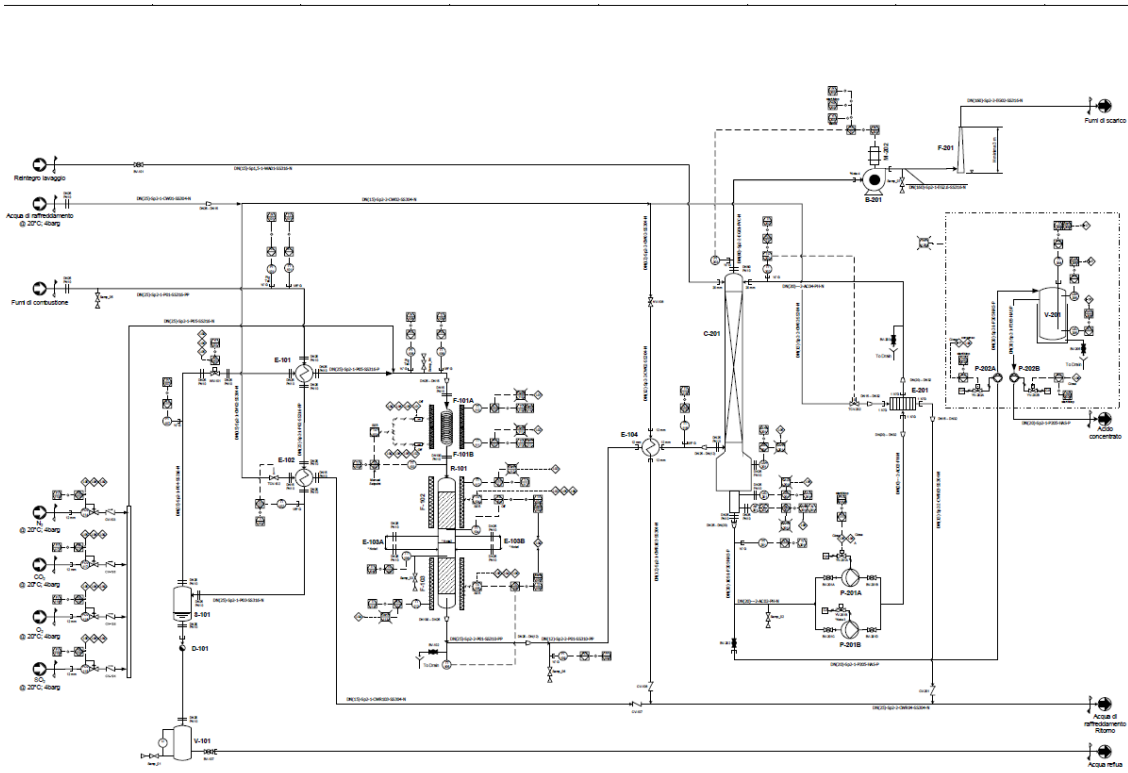


Figure 4 P&I dell'impianto IOSTO

Di seguito è riportata una descrizione sintetica delle varie sezioni.

L'impianto di desolfurazione da fumi di combustione di scala micro-pilota e di taglia pari a 3 Nm<sup>3</sup>/h (Figure 5 e Figure 6) è costituito da una sezione di reazione ad alta temperatura per la conversione dell'anidride solforosa in anidride solforica seguita da una sezione di assorbimento in H<sub>2</sub>O dell'anidride solforica con produzione di acido solforico.





**Figure 5** Vista laterale dell'impianto IOSTO



**Figure 6** Vista frontale dell'impianto IOSTO

L'impianto consente la rimozione degli ossidi di zolfo dalla corrente di gas esausti in ingresso producendo una corrente liquida di acido solforico di grado commerciale. In questo modo vengono abbattuti i costi di smaltimento dei reflui prodotti dai tradizionali processi di desolfurazione a freddo e nello stesso tempo la corrente gassosa di CO<sub>2</sub> concentrata in uscita dall'impianto può essere inviata tal quale allo stoccaggio.

I fumi di combustione rappresentano gli effluenti tipici prodotti da un ossi-combustore pressurizzato di tipo flameless ad alta efficienza alimentato con slurry di carbone di basso rango (lignitico ad alto tenore di zolfo) In condizioni di progetto, la corrente gassosa (indicata con la sigla exhausted gas) spillata a valle di un turbo-espansore ha le seguenti caratteristiche:

<b>"Fumi di combustione di ingresso reattore Stream Exhausted gas</b>	
Portata totale	4.5 kg/h (3 Nm3/h)
Temperatura	450°C
Pressione	0,2 barg
Composizione [%vol]	
Particolato	assente
Metalli pesanti e alcalini	assenti
NOx	assenti
CO2	56%
SO2	2
H2O	39
O2	3%

**Tabella 1 Composizione gas esausti da ossicombustore**

L'impianto può anche essere alimentato con una miscela di gas sintetici a temperatura ambiente e pressione atmosferica (indicata con la sigla Simulated gas) la cui composizione, di seguito riportata, è analoga a quella dei gas esausti disidratati.

<b>"Fumi sintetici di ingresso reattore Stream Simulated gas</b>	
Portata totale	3,7 kg/h (3 Nm3/h)
Temperatura	25°C
Pressione	0,2 barg
Composizione [%vol]	
Particolato	assente
Metalli pesanti e alcalini	assenti
NOx	assenti
CO2	88%
SO2	3,15
N2	3,5
O2	4,75%

**Tabella 2 Composizione gas sintetici disidratati**

Il processo consta delle fasi seguenti:

- Disidratazione dei fumi di combustione (stream exhausted gas);
- Riscaldamento dei fumi disidratati in ingresso al reattore alla temperatura di 350°C (stream exhausted gas e simulated gas);
- Reazione catalitica (ossidazione da SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>);



- Assorbimento della SO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O per formare H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



L'ossidazione da SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> è una reazione catalitica esotermica e prevede l'utilizzo di sfere di un catalizzatore al Pt supportato su allumina con temperatura di soglia <300°C. La temperatura media della reazione è di circa 350 °C.

Tra i due stadi catalitici è previsto un raffreddamento intermedio che può essere realizzato naturalmente (convezione naturale) o forzatamente (mediante installazione di aerotermini). La colonna di assorbimento in PVDF è esercita in modalità discontinua. In particolare all'inizio del ciclo di lavoro dell'impianto, il fondo-colonna viene riempito con acqua o una soluzione acida di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluita.

I fumi in uscita dal reattore preraffreddati attraversano la colonna in controcorrente con la soluzione acquosa, producendo l'acido solforico che viene continuamente ricircolato in testa alla colonna e raffreddato in uno scambiatore sulla linea di ricircolo. L'acido prodotto viene raccolto sul fondo della colonna a circa 40°C. I fumi ricchi di CO<sub>2</sub> vengono spurgati a circa 40°C dall'alto della colonna

La corrente gassosa e la corrente liquida escono dalla colonna a circa 40°C.

Teoricamente la conversione dell'anidride solforosa in acido solforico è totale (efficienza teorica di conversione SO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub> pari a 99.7 % mol) e la corrente gassosa in uscita dall'impianto ha un contenuto di CO<sub>2</sub> idoneo per il confinamento diretto (pari al 97% vol). Tali valori necessitano di validazione sperimentale in quanto ottenuti da dati termodinamici e cinetici riferiti a processi commerciali senza tener conto dell'effetto della pressione parziale della SO<sub>2</sub> (nel caso di correnti gassose diluite) e della presenza di reazioni parassite dovute alle alte concentrazioni di CO<sub>2</sub>.

Nella tabelle seguenti si riporta la composizione della corrente di fumi in uscita dal reattore di ossidazione e in uscita dalla colonna di assorbimento.

<b>Fumi di combustione uscita reattore</b>	
Portata totale	3,7 kg/h (1,8 Nm <sup>3</sup> /h)
Temperatura	350
Pressione	0,2
Composizione [%vol]	
Particolato	assente
Metalli pesanti e alcalini	assenti
CO <sub>2</sub>	90%
SO <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub>	0,01 % -3,20 %
H <sub>2</sub> O	3,54%
O <sub>2</sub>	3,22 %

**Tabella 3** Composizione fumi uscita reattore

<b>Fumi uscita colonna ricchi in CO<sub>2</sub></b>	
Portata totale	3,4 kg/h 1,8 Nm <sup>3</sup> /h
Temperatura	40
Pressione	0,2 barg
Composizione [%vol]	
Particolato	assente
Metalli pesanti e alcalini	assenti
NO <sub>x</sub>	assenti
CO <sub>2</sub>	96%
SO <sub>2</sub>	0,01%
H <sub>2</sub> O	0
O <sub>2</sub>	3,48

**Tabella 4** Composizione fumi uscita

colonna

### 3.1. Sistema di distribuzione gas da bombole (modalità simulated gas)

Il sistema di distribuzione dei gas è costituito da 4 linee, una per ciascun gas CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> collegate alle 4 bombole posizionate all'interno di una safety box (Figure 7). Le linee di distribuzione sono realizzate con tubazioni in Inox pretrattate. Ciascuna linea è dotata di gruppi di decompressione di 1° stadio per la riduzione della pressione al valore di distribuzione in linea (pressione di esercizio 10 bar, pressione massima ammissibile 18 bar).



**Figure 7 SAFETYBOX DEPOSITOBOMBOLE 6+6  
DEPOSITO BOMBOLE SISTEMA MODULARE PER LO STOCCAGGIO**

A valle dei gruppi di decompressione sono posizionati i punti d'uso muniti di valvola di intercettazione, per la riduzione della pressione (CO<sub>2</sub> @ 3 bar; 20°C, N<sub>2</sub> @ 3 bar; 20°C, O<sub>2</sub> @ 3 bar; 20°C, SO<sub>2</sub> @1 bar, 20°C) del gas sino al valore richiesto dai mass flow controller (marca Burkert) caratterizzati da una flusso nominale da 5Nml/min a 15 Nl/min.



**Figure 8 Pressioni dei gas in alimentazione ai massici**



**Figure 9 Mass Flow Controller**



### 3.2. Sezione di disidratazione dei fumi di combustione (modalità exhausted gas)

La sezione di disidratazione (Figure 10) in AISI 319 ha la funzione di eliminare l'acqua contenuta nei fumi di combustione ed è costituita da uno scambiatore rigenerativo E-101 (lato caldo da 400°C a 190°C, lato freddo da 30°C a 300°C), un condensatore E-102 (lato caldo da 190°C a 30°C, lato freddo da 20°C a 35°C), un separatore di condensa S-101 e un serbatoio di condense V-101.



Figure 10 Vista della sezione di disidratazione

### 3.3. Reattore catalitico a due stadi

Il reattore catalitico (Figure 10Figure 11) in AISI 316 ha un'altezza di 1 m e un diametro interno di 83 mm è costituito da due stadi catalitici inter-refrigerati (convezione naturale). Ciascuno stadio è riempito di sferette di catalizzatore al Pt supportato su  $Al_2O_3$ .



Figure 11 Reattore catalitico (particolare interrefrigerazione)

La temperatura di esercizio di ciascuno stadio è di 350°C (temperatura di progetto 600°C). Il raggiungimento e il mantenimento della temperatura di esercizio è assicurato dalla presenza di un

riscaldatore elettrico di start up all'ingresso del reattore (4 kW) e da due riscaldatori (ciascuno di 2.1 kW) in corrispondenza di ciascuno stadio del reattore. I riscaldatori sono in AISI 316 e fibra ceramica e sono progettati per una temperatura massima di 1500°C

### 3.2 Colonna di assorbimento

La colonna di assorbimento (Figure 12 , Figure 13 e Figure 14) in PVDF (diametro interno 90 mm, altezza 4 m) è esercita in modalità discontinua ad una pressione di 0.2 barg. All'inizio del ciclo di lavoro dell'impianto, il fondo-colonna viene riempito con acqua o una soluzione acida di  $H_2SO_4$  a una concentrazione inferiore rispetto a quella commerciale. La temperatura di esercizio della colonna è di 40°C (temperatura di progetto 200°C)

Il liquido ricircolato (180 kg/h) viene raffreddato a circa 40°C da una scambiatore a piastre. Il liquido ricircolato ha una densità compresa tra 993 kg/m<sup>3</sup> (acqua) a 1810 kg/m<sup>3</sup> ( $H_2SO_4$  al 98 %)



Figure 12 Colonna di assorbimento e soffiante estrazione fumi



Figure 13 Scambiatore gas-liquido ingresso colonna





**Figure 14** Scambiatore a piastre e pompe rilancio

### *3.4. Sezione di stoccaggio acido concentrato*

Il serbatoio di stoccaggio dell'acido in PVDF (resistente ad alte concentrazioni di acido solforico) ha una capacità di 1000 l. E' dotato di due pompe per il carico (dal fondo della colonna di assorbimento) e lo scarico. Il carico del serbatoio avviene secondo una procedura automatizzata ma per motivi di sicurezza solo dopo che l'operatore ha dato il consenso, agendo su un interruttore, per lo svuotamento del fondo colonna; in particolare quando la densità dell'acido ha raggiunto valori simili a quelli della soluzione eventualmente già presente nel serbatoio. Il serbatoio è dotato di vasca di contenimento ed è anche equipaggiato di livellostato di basso e alto livello e di una termocoppia per il controllo della temperatura della soluzione al suo interno. Il miscelamento di soluzioni acide a differenti concentrazioni è esotermico e potrebbe causare pericolosi aumenti di temperatura nel serbatoio.



**Figure 15** Sezione di stoccaggio acido concentrato

### 3.5. Sistema di regolazione e controllo

La gestione operativa dell'impianto avviene tramite quadro di controllo (Figure 16) posizionato a bordo dello skid che garantisce la conduzione (anche in modalità manuale) delle unità e l'archiviazione dei dati attraverso un software di controllo con interfaccia touch screen fronte quadro.

E' costituito da due sistemi:

- Sistema di controllo compresi i moduli di acquisizione (PLC);
- Sistema di Spegnimento d'Emergenza (ESD).

Nel quadro di controllo sono implementate tutte le sequenze e gli interblocchi in caso di emergenza

Il sistema registra, rende visibili e gestisce gli allarmi provenienti dal processo per garantire l'intervento dell'operatore.



Figure 16 Quadro elettrico di controllo

Tutti i loop di controllo possono essere comandati, impostati e monitorati sul quadro attraverso i moduli di controllo, interruttori, pulsanti e spie luminose. Gli allarmi di malfunzionamento sono visualizzati tramite apposite spie applicate sul quadro. Il software di gestione connesso con il PLC è organizzato in sinottici riportati in figure da Figure 17 a Figure 22 Tramite il sinottico **Settings** è possibile modificare i set point e i parametri dei regolatori PID (riquadro Control Configuration).



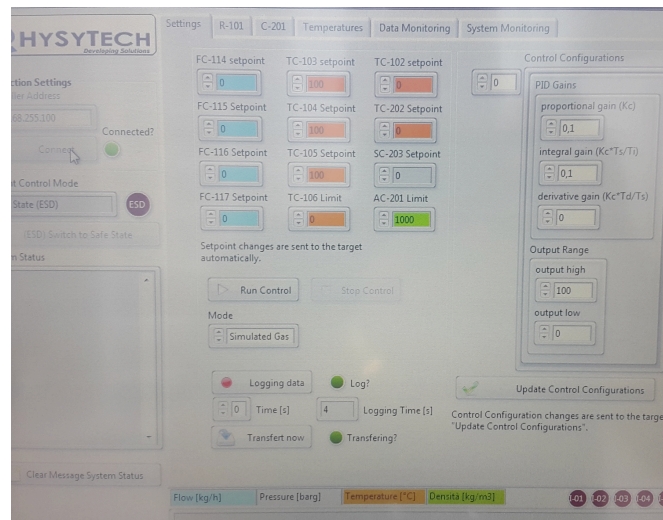


Figure 17 Sinottico Settings per impostazione dei parametri del controllo

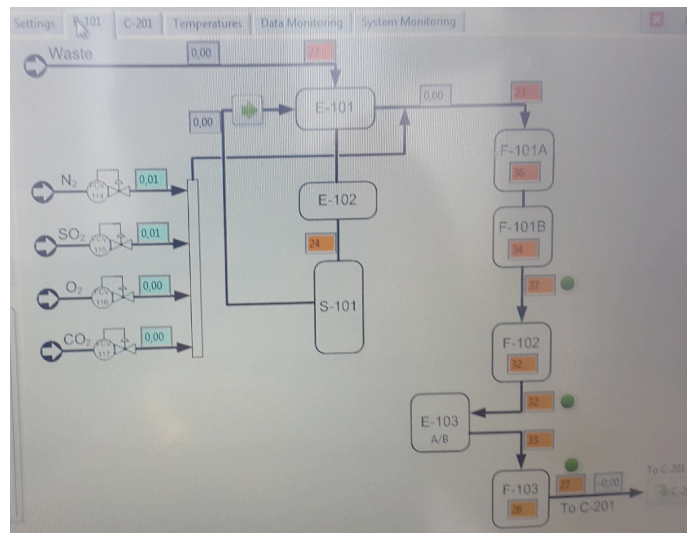


Figure 18 Sinottico R-101 Reattore per la visualizzazione dei parametri del processo di ossidazione

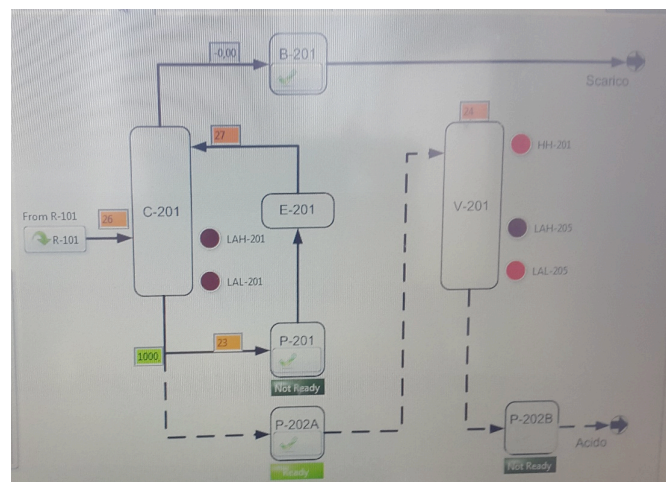


Figure 19 Sinottico C-201 Assorbimento per la visualizzazione dei parametri del processo di ossidazione

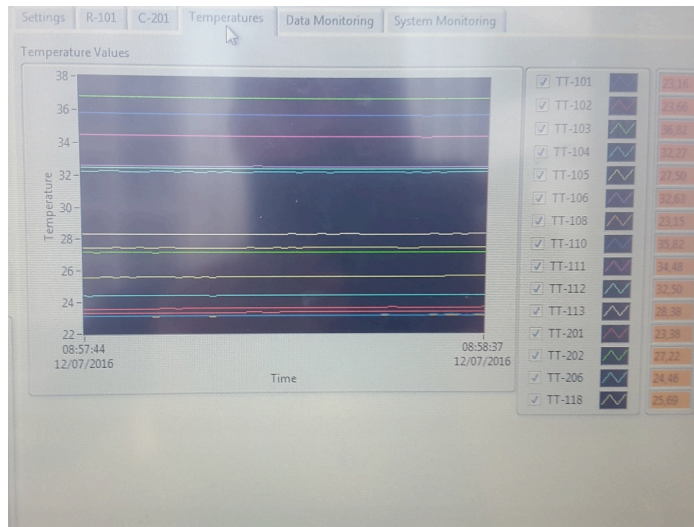


Figure 20 Sinottico "Temperatures" per la visualizzazione delle temperature del processo

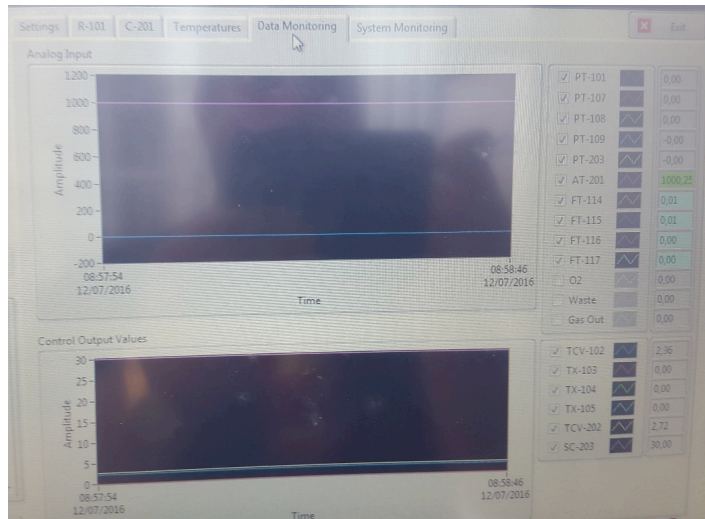


Figure 21 Sinottico Data Monitoring per la visualizzazione delle pressioni, flussi e altre variabili del processo

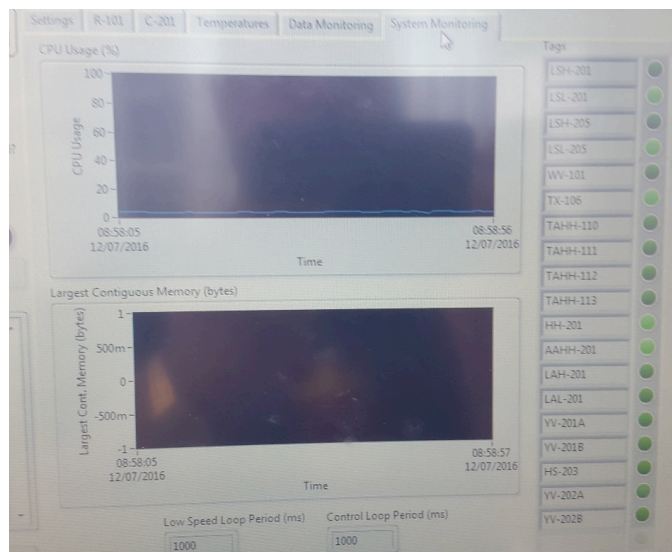


Figure 22 Sinottico System Monitoring per visualizzazione degli allarmi

### 3.6. Anelli di regolazione e interblocchi di sicurezza

Di seguito sono descritti in dettaglio i principali anelli regolazione implementati nel sistema di controllo e operativi in “Modalità Control” dell’impianto.

#### A. Sistema reattore

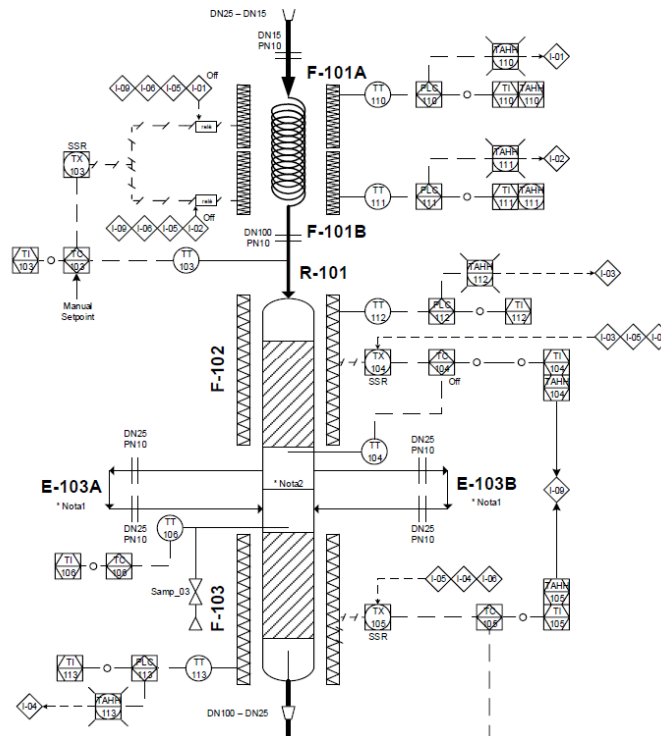
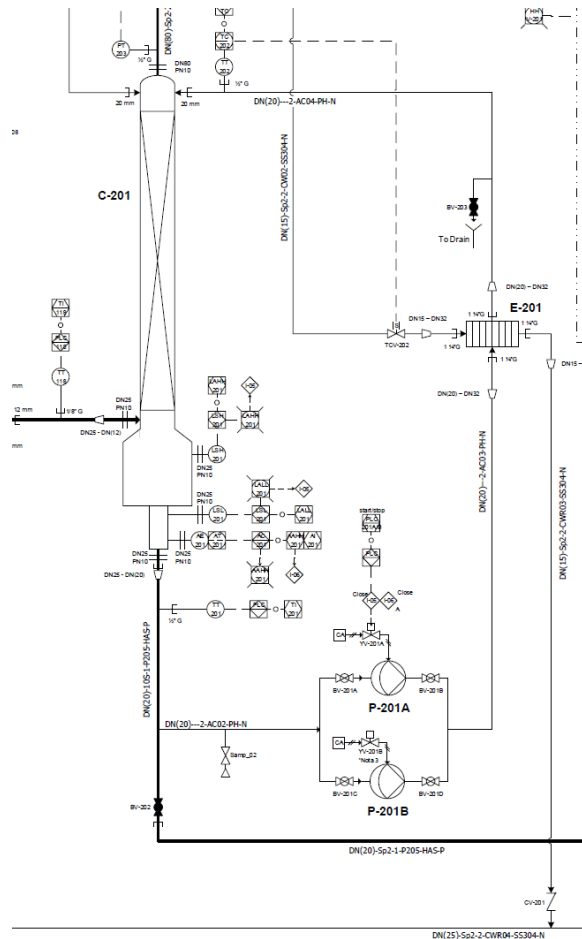


Figure 23 Estratto del P&I relativo al Reattore catalitico

- **LOOP 103** controllo della temperatura dei fumi di combustione in ingresso al reattore R-101 (variabile controllata temperatura dei fumi TT-103 variabile manipolata potenza erogata dal riscaldatore elettrico F-101 tramite solid state relè); TT-103 Misuratore della temperatura dei fumi di combustione in ingresso a R-101 (controllo F-101), Type K (-200 / 1398 °C); TX-103 Relè on-off del riscaldatore F-101 al fine di mantenere la temperatura costante sul reattore (Potenza fornita 230 V);
- **LOOP 104** controllo della temperatura dei fumi di combustione all’interno del primo letto catalitico R-101 (variabile controllata temperatura dei fumi TT-104 variabile manipolata potenza erogata dal riscaldatore elettrico F-102 tramite solid state relè); Allarme di alta temperatura TAHH-104 per attivazione di spegnimento di emergenza impianto; TT-104 Misuratore della temperatura del primo letto catalitico (Controllo F-102), Type K (-200 / 1398 °C); TX-104 Relè on-off del riscaldatore F-102 al fine di mantenere la temperatura costante sul reattore (Potenza fornita 230 V);
- **LOOP 105** controllo della temperatura dei fumi di combustione all’interno del secondo letto catalitico R-101 (variabile controllata temperatura dei fumi TT-105 variabile manipolata potenza erogata dal riscaldatore elettrico F-103 tramite solid state relè); Allarme di alta temperatura TAHH-105 per attivazione di spegnimento di emergenza impianto; TT-105 Misuratore della temperatura del secondo letto catalitico (Controllo F-103), Type K (-200 / 1398 °C); TX-105 Relè on-off del riscaldatore F-103 al fine di mantenere la temperatura costante sul reattore (Potenza fornita 230 V);
- **LOOP 106** controllo della temperatura dei fumi di combustione tra i due letti catalitici del reattore R-101 (variabile controllata temperatura dei fumi TT-106 variabile manipolata potenza di aria di raffreddamento tramite solid state relè che agisce su E-103); TT-106 Misuratore della temperatura

dell'aria di raffreddamento (Controllo E-103), Type K (-200 / 1398 °C); SC-106 Inverter, controllo della portata d'aria di raffreddamento al reattore R-101 (Potenza fornita 230 V)

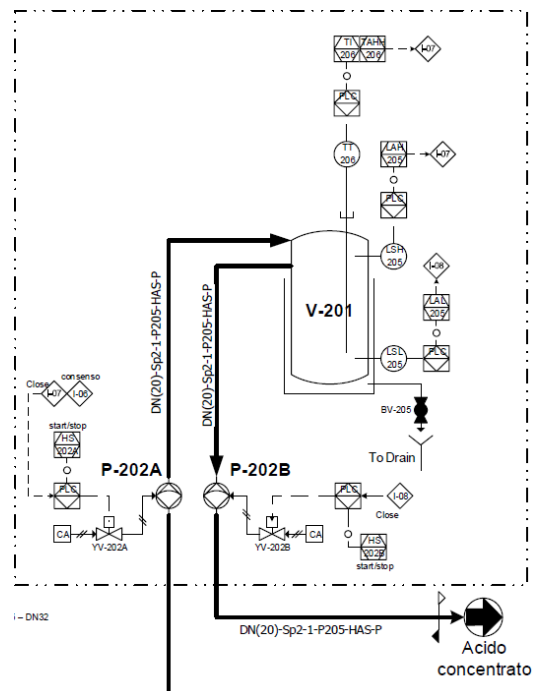
**B. Sistema colonna**



**Figure 24 Estratto del P&I relativo alla colonna di assorbimento**

- **LOOP 201** Controllo del livello di liquido nel serbatoio di accumulo T-201 della colonna C-201 ; presenza di Level Switch LSH-201 (alto livello manda sistema in ESD); presenza Level Switch LSL-201 (basso livello ferma la pompa di ricircolo P-201); controllo di concentrazione di acido sulla linea di ricircolo tramite l'analizzatore AE-201; presenza di allarme di alta concentrazione AAHH-201 che ferma la pompa P-201 da PLC; misura e indicazione di temperatura sulla linea di ricircolo in uscita dalla colonna; TT-201 Misuratore della temperatura della soluzione acida (ricircolo/acido concentrato) in uscita alla colonna C-201, Type K (-200 / 1398 °C); LSH-201 Controllo del livello di liquido (alto) nella colonna C-201(Potenza fornita 24 V); LSL-201 Controllo del livello di liquido (basso) nella colonna C-201 (Potenza fornita 24 V); AE-201 Sensore per l'analisi della composizione della soluzione acida (ricircolo/acido), (Potenza fornita 24 V); AT-201 Trasmettitore della composizione per il sensore AE-201
- **LOOP 202** controllo della temperatura del ricircolo da raffreddare per il reintegro in colonna ( variabile controllata temperatura del ricircolo con termocoppia TT-202 variabile manipolata portata acqua di raffreddamento tramite valvola TCV-202; TT-202 Misuratore della temperatura del ricircolo della soluzione acida in colonna, Type K (-200 / 1398 °C);
- **LOOP 203** controllo della pressione dell'impianto tramite soffiante PT-203 Misuratore di pressione dei fumi di scarico in uscita dalla colonna (0-1 bar, Potenza fornita 12 V);





**Figure 25 Estratto del P&I relativo al serbatoio di stoccaggio**

- **LOOP 301** Controllo del livello di liquido nel serbatoio di accumulo V-201; presenza di Level Switch LSH-205 (alto livello manda sistema in ESD); presenza Level Switch LSL-205 (basso livello ferma la pompa P-202B); misura e indicazione di temperatura TT-206; per il sensore AE-201

### 3.7. Sistema di campionamento e analisi dei gas

Il sistema di analisi gas installato nel settembre 2012 nella piattaforma pilota Sotacarbo permette il campionamento e l'analisi immediata di 15 stream gassose. È costituito da un armadio carrellato mobile ABB, avente dimensioni 800 x 800 x 2000 mm, dotato di condizionatore e di segnalatore acustico luminoso per la segnalazione della presenza di gas esplosivo. In tale armadio sono installati sia un'unità di trattamento gas che gli analizzatori per la misura delle concentrazioni di sei gas, ovvero:

- CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> tramite modulo URAS26 di tipo IR (raggi infrarossi), con i seguenti campi di misura: - CO<sub>2</sub>: 0-25% in volume; - CH<sub>4</sub>: 0-5% in volume; - CO: 0-30% in volume;
- H<sub>2</sub> tramite modulo CALDOS 25 a conducibilità termica, con campo di misura tra lo 0 e il 100% in volume;
- O<sub>2</sub> tramite modulo MAGNOS 206 di tipo paramagnetico, con campo di misura tra lo 0 e il 25% in volume; - H<sub>2</sub>S tramite modulo LIMAS 11 a raggi ultravioletti, con campo di misura tra lo 0 e il 2% in volume.

Attualmente il sistema non è equipaggiato di una unità per la misura della concentrazione di SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>.

Il sistema di analisi è completato da un sistema di trasporto, acquisizione e registrazione dati. In particolare tutta la strumentazione di analisi è collegata ad un sistema di gestione della scansione dei punti di misura, ad un PLC per la gestione automatica delle sequenze di misura e ad un sistema per la gestione e archiviazione dati.

## 4. Test sperimentali

I test sperimentali svolti in questa annualità hanno riguardato prevalentemente la verifica della funzionalità operativa delle due sezioni principali dell'impianto (reattore e colonna di assorbimento), dei rispettivi loop di regolazione e, vista la natura pericolosa del processo, anche degli interblocchi di sicurezza del sistema di controllo.

Per i test, l'impianto è stato alimentato in modalità Simulated gas ovvero con una corrente gassosa anidra ottenuta da gas da bombole analoga a quella proveniente da un ossicombustore flameless e con la seguente composizione:

CO <sub>2</sub>	3.389 kg/h	(91.6 % mol)
O <sub>2</sub>	0.129 kg/h	(5.18% mol)
SO <sub>2</sub>	0.178 kg/h	(3.16 % mol)

I gas miscelati sono stati inviati all'ingresso del reattore di ossidazione a pressione atmosferica e temperatura ambiente e sono stati preriscaldati a circa 350°C tramite il riscaldatore elettrico F101A/B (temperatura del riscaldatore 450°C). La temperatura di reazione è stata impostata a circa 350°C nei due stadi tramite i riscaldatori elettrici F102 e F103, rispettivamente nel primo e secondo stadio di reazione.

La corrente di fumi ossidati in uscita dal reattore è stata preraffreddata a circa 50 °C prima di entrare nella colonna di assorbimento. Il fondo colonna è stato caricato con circa 25/30 litri di soluzione acida a concentrazione nota Tramite una delle pompe di circolazione P201A/B (portata 100 dm<sup>3</sup>/h) è stato azionato il ricircolo di soluzione acida in colonna. La soluzione di ricircolo è stata raffreddata a circa 40 °C dallo scambiatore a piastre intermedio E201.

Per quanto riguarda il reattore durante i test, è stata constatata l'efficacia dei catalizzatori al Pt nei confronti della reazione di ossidazione SO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub> e provata la funzionalità dei riscaldatori e del sistema di inter-refrigerazione a convezione naturale installato tra i due stadi. Nella sezione di assorbimento è stata provata la funzionalità del circuito di lavaggio (compreso il sistema di raffreddamento della corrente gassosa in ingresso e della soluzione acida) e dei dispositivi per il controllo del livello e della densità della soluzione.

A seguito dei test è stata quindi convalidata e condivisa con ENEA la procedura di start up, shut down e gestione operativa dell'impianto (riportata in appendice) ed è stato possibile effettuare un tuning preliminare dei regolatori principali.

In questa prima fase sperimentale il grado di conversione della SO<sub>2</sub> in SO<sub>3</sub> alla temperatura di esercizio di 350°C è stato valutato:

- Indirettamente con il sistema di analisi ABB tramite misure di concentrazione di O<sub>2</sub> nella corrente gassosa;
- Indirettamente attraverso misure di variazione di pH (off-line a bordo impianto) e densità (on-line) della soluzione nella colonna di assorbimento.

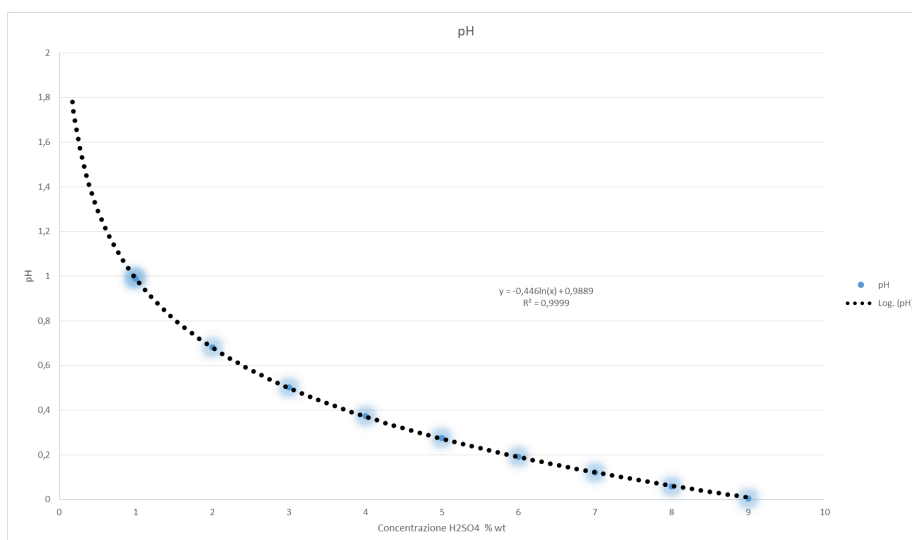
In particolare il pH e la densità della soluzione sono correlate direttamente alla concentrazione della soluzione acida [2] così come riportato in Tabella 5



Concentrazione % w/w	$\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 20}^\circ\text{C}}$ g/cm <sup>3</sup>	Concentrazione molare acido mol/dm <sup>3</sup>	pH=
0,000085	1,002	5,42915E-06	4,96424
0,17	1,003	0,009391098	1,72625
0,8	1,007	0,042905291	1,06646
0,98	1,01	0,0505	0,99567
1	1,01	0,05155	0,98674
2	1,02	0,1041	0,68151
3	1,03	0,15765	0,50127
4	1,04	0,21225	0,372122
5	1,04	0,2653	0,275232
6	1,05	0,32145	0,191856
7	1,06	0,37855	0,120846
8	1,07	0,43675	0,058737
9	1,08	0,4959	0,003575
10	1,09	0,55	-0,041392
20	1,18	1,2	-0,380211
30	1,27	1,95	-0,591064
50	1,45	3,7	-0,86923
60	1,53	4,7	-0,97312
70	1,62	5,8	-1,064457
80	1,71	7	-1,146128
90	1,8	8,25	-1,217483
98	1,87	9,35	-1,271841

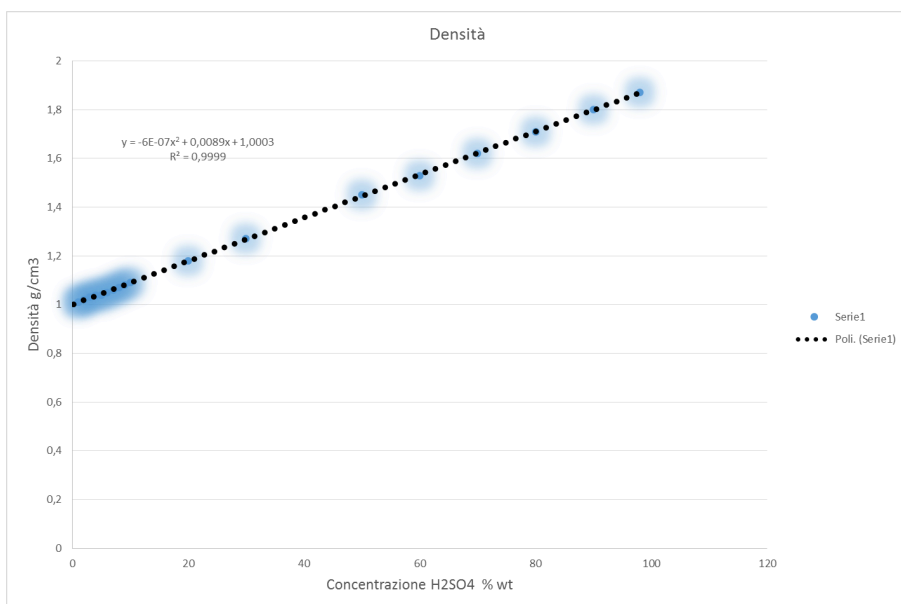
**Tabella 5 Relazione fra pH densità e concentrazione acido**

Per basse concentrazioni di acido (sino al 10 % wt) si hanno variazioni di pH significative (Figure 26)



**Figure 26 Relazione fra pH e concentrazione di soluzione acida**

Per concentrazioni di acido superiori al 10% sono apprezzabili le variazioni della densità della soluzione. (Figure 27)



**Figure 27 Relazione fra densità e concentrazione di soluzione acida**

Durante la messa a punto del sistema, sono state risolte alcune problematiche riportate di seguito:

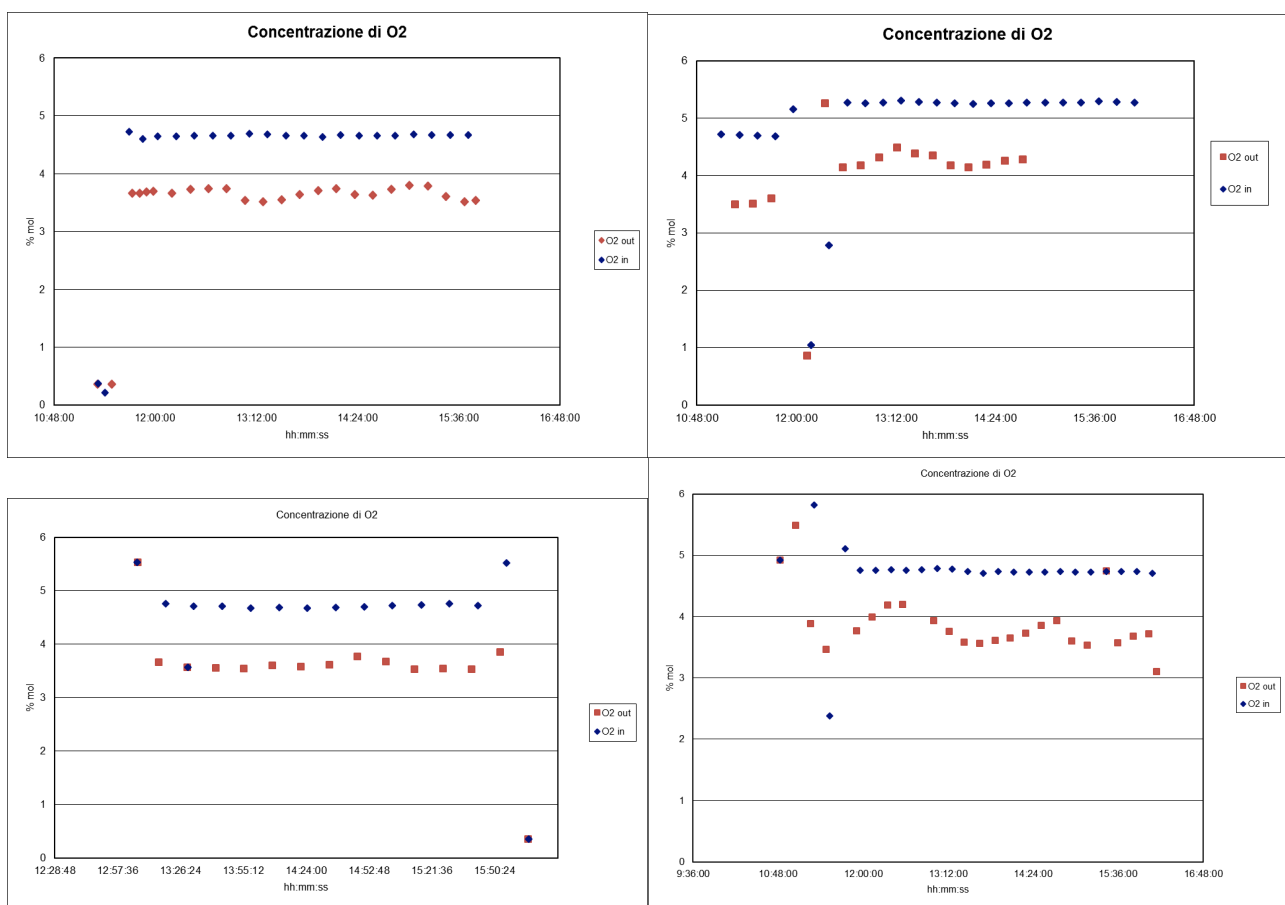
- problemi di dispersioni elettriche nei riscaldatori risolti con montaggio “a regola d’arte” di cavi passa-parete e di protezioni ceramiche sui relativi riscaldatori elettrici;
- problemi software di corretto funzionamento del datalog e salvataggio dei dati su PLC risolto con la correzione di errori di programmazione del sistema di gestione dati;
- problemi nella fase di riscaldamento del reattore comandata da quadro. In particolare a seguito dell’accensione in sequenza dei tre riscaldatori, il sistema di controllo si disconnetteva passando in modalità ESD (emergenza). Tale problema causato dall’ossidazione di alcune termocoppie è stato risolto temporaneamente provvedendo alla pulizia dei punti di giunzione di tutte le termocoppie dell’impianto. Il fornitore ha poi provveduto a sostituire in via definitiva tutte le termocoppie attualmente montate con testa mignon con della altre termocoppie con testa DIN per garantire una maggiore robustezza nella connessione del cavo e maggiore resistenza alle condizioni ambientali.

## 5. Risultati preliminari dei test

### 5.1. Reazione di ossidazione

In questa fase sperimentale, l'avanzamento della reazione di ossidazione SO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub> alla temperatura di 350 °C è stato monitorato indirettamente tramite misure di O<sub>2</sub> nella corrente in ingresso e in uscita dal reattore e tramite misure di pH della soluzione acida in colonna in particolare per basse concentrazioni di acido in soluzione. Con la strumentazione di analisi dei gas in nostro possesso non è stato possibile misurare direttamente la concentrazione di ossidi di zolfo.

Di seguito (Figure 28) si riportano a titolo di esempio i grafici della concentrazione misurata di O<sub>2</sub> in ingresso e in uscita dal reattore relativi a 4 prove.



**Figure 28 Esempi di misure di concentrazione di O<sub>2</sub> in ingresso e uscite dal reattore (Temperatura reattore 350°C)**

Le concentrazioni di O<sub>2</sub> in ingresso sono in linea con i bilanci materiali; la reazione chimica comporta una variazione dell'O<sub>2</sub> compresa tra 1 e 1.2 punti percentuali con una produzione di SO<sub>3</sub> compresa tra 2 e 2.4 % mol (calcolata).

Le composizioni del gas in ingresso (IN) e uscita (OUT) relativi agli esempi di cui sopra, calcolate a partire dalle misure di O<sub>2</sub>, sono riassunte nella tabella seguente:

% mol	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT
O2	4,70	3,70	5,27	4,10	4,70	3,50	4,70	3,60
SO2	3,45	1,45	3,45	1,11	3,45	1,05	3,45	1,25
SO3	-	2,00	-	2,34	-	2,40	-	2,20
CO2	91,85	92,85	91,28	92,45	91,85	93,05	91,85	92,95
% wt	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT
O2	6,418573	5,085752	7,181749	5,629752	6,418573	4,817106	6,418573	4,951516
SO2	2,355753	0,996532	2,350762	0,762076	2,355753	0,722566	2,355753	0,859638
SO3	0	1,099622	0	1,285231	0	1,321263	0	1,210371
CO2	91,22567	92,81809	90,46749	92,32294	91,22567	93,13906	91,22567	92,97847

**Tabella 6 Concentrazioni del gas in ingresso e uscita dal reattore riferite a test differenti (T=350°C)**

La portata di gas in ingresso e in uscita dal reattore è costante in termini massici e pressoché costante in termini volumetrici. Difatti la variazione di volume dovuta alla reazione di ossidazione SO<sub>2</sub> –SO<sub>3</sub> è trascurabile rispetto al volume occupato dalla CO<sub>2</sub> inerte.

A partire dalla portata volumetrica (1.9 Nm<sup>3</sup>/h), è stato stimato il tempo di residenza del gas all'interno del reattore pari a circa 7 s (volume del catalizzatore di 3.4 l).

E' stata infine calcolata l'efficienza di conversione della SO<sub>2</sub> in SO<sub>3</sub> riportata nella tabella seguente.

	efficienza di conversione			
% mol	58,0%	67,8%	69,6%	63,8%
% wt	46,7%	54,7%	56,1%	51,4%

**Tabella 7 Efficienza di conversione (stimata) dell'SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> del reattore catalitico (T=350°C)**

Come si evince dai dati sopra riportati, la conversione della SO<sub>2</sub> in SO<sub>3</sub> stimata a partire dalle misure di O<sub>2</sub> risulta più bassa rispetto ai valori di letteratura (prossimi al 100%). Lo scostamento dai valori di letteratura potrebbe dipendere dalla difficoltà avuta nel controllo della temperatura operativa nei due stati catalitici e nello stadio di inter-refrigerazione.

### 5.2. Variazione di pH e densità della soluzione

L'avanzamento della reazione di ossidazione della SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> è evidenziato anche da misure di pH e densità della soluzione acida in colonna, come di seguito riportato:

Concentrazione	$\rho$ H2SO4 20°C	pH	Molarità	Conc molare acido	Tempo hh:mm
% w/w	g/cm3		mol/dm3	mol/dm3	**Dall'invio di SO2 e O2
0	0.998	8.25	*	-	0
0.00004	1.002	5.25	5.184 E-06	2.5915E-06	2h
0,000085	1,002	4,96	1,08583E-05	5,42915E-06	3h
0,17	1,003	1,73	0,0188	0,0094	4h30'
0,8	1,007	1,07	0,0858	0,0429	6h30'
2.4	1.017	0	0.25	0.126	10h
3	1.021	0	0.32	0.157	15 h
6	1.043	0	0.62	0.31	20 h
7	1.061	0	0.76	0.38	24h
9	1.076	0	0.99	0.49	28 h

Tabella 8 Dati prove pH densità vs concentrazione

Ad una acidificazione della soluzione da pH 8.25 a pH $\approx$ 0, la densità della soluzione è aumentata da circa 998 kg/m<sup>3</sup> (valore tipico dell'acqua) a circa 1080 kg/m<sup>3</sup> in 30 ore complessive.

Al progredire della reazione di assorbimento della SO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O si è prodotta una soluzione di acido solforico alla temperatura di 30-40 °C con una densità e concentrazione crescente (Figure 29)

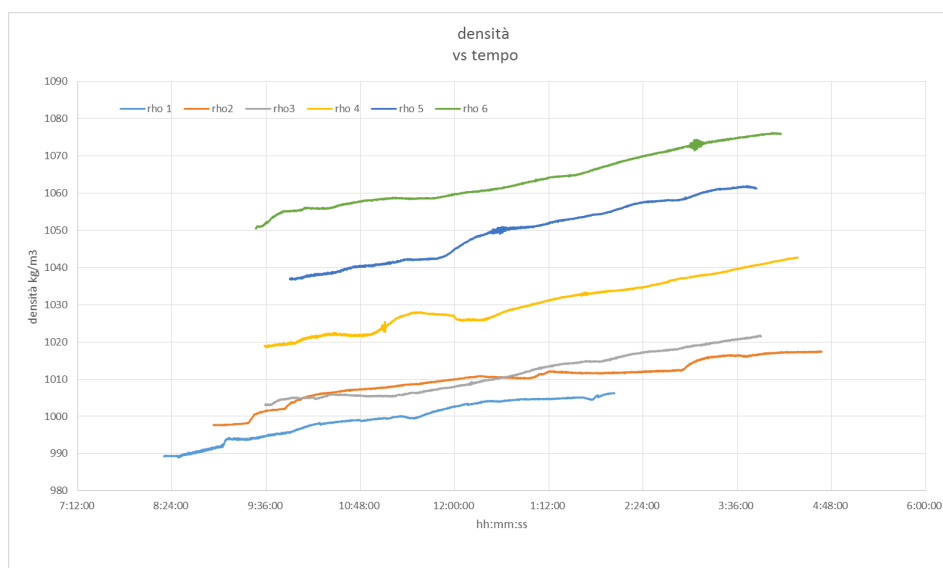


Figure 29 Variazione di densità della soluzione acida

### 5.3. Profilo termico nel reattore

Per quanto riguarda il profilo termico durante la reazione, è stato necessario, rispetto al manuale operativo, procedere con un riscaldamento più graduale a step di 50°C nella fase iniziale (sino a 200°C) e avviando i riscaldatori uno alla volta.

Di seguito sono riportati diversi profili delle temperature del reattore (TT103 T ingresso; TT104 T uscita 1° stadio; TT105 T uscita secondo stadio; TT106 T dopo inter-refrigerazione)

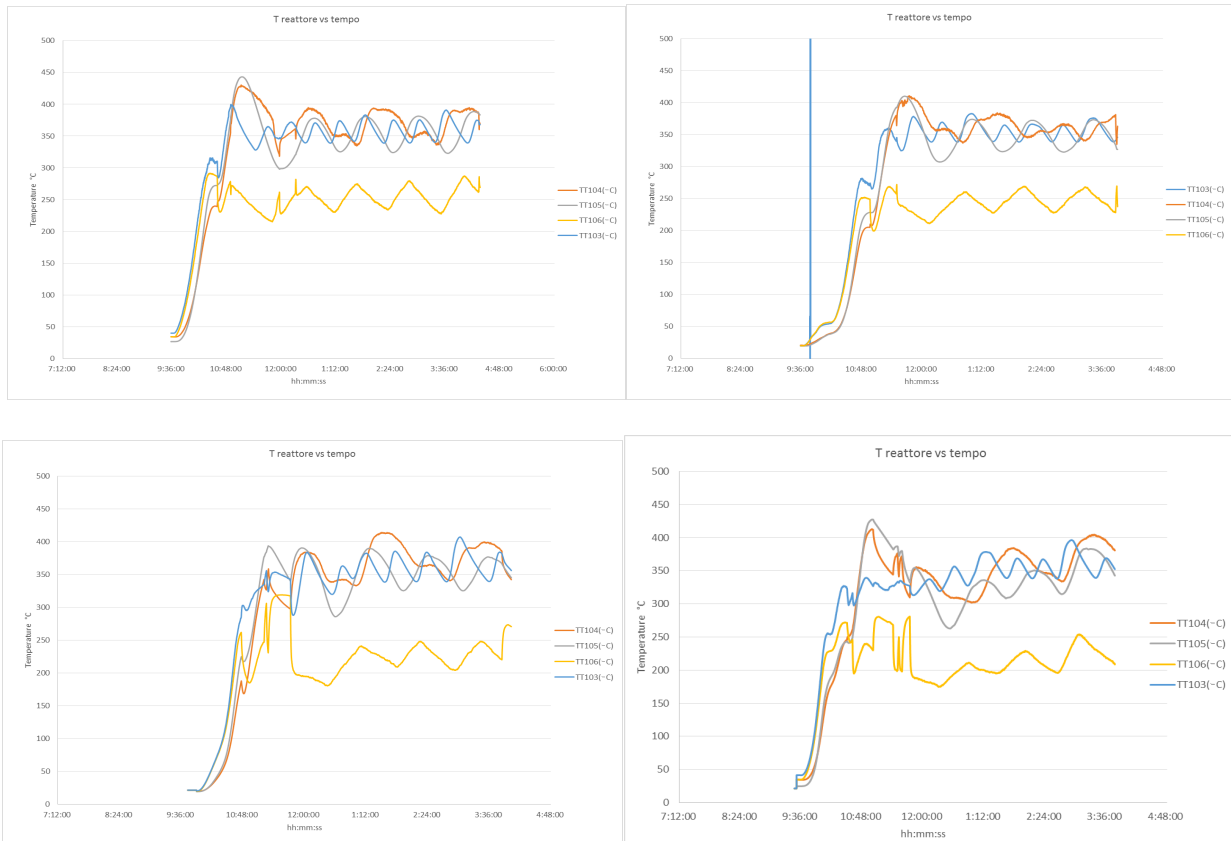
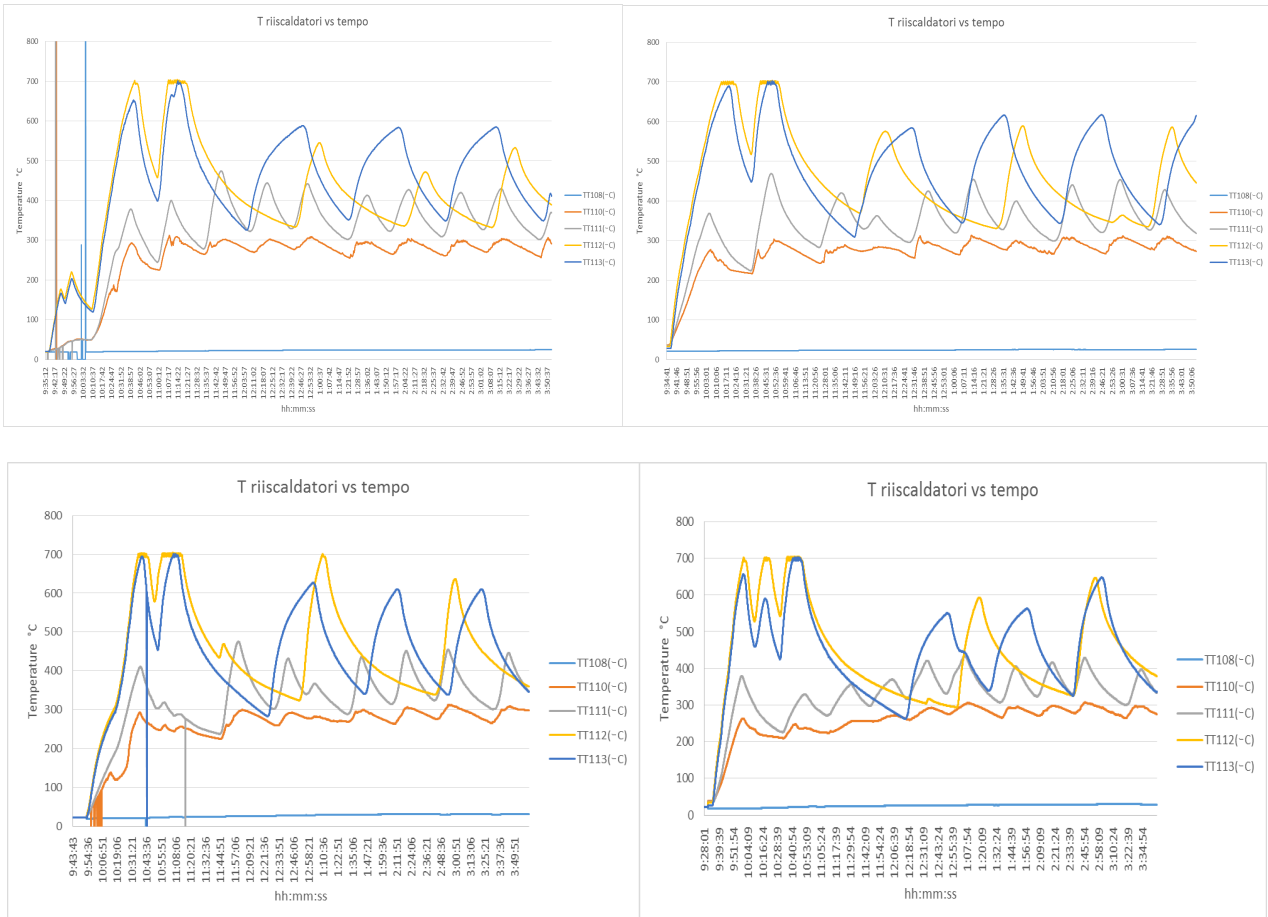


Figure 30 Profili di temperature nel reattore

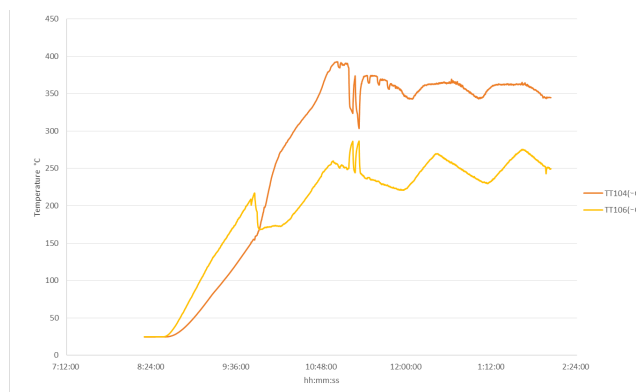


In corrispondenza del profilo termico nel reattore, è stato ricavato il profilo termico delle resistenze, di seguito riportato.



**Figure 31 Profili di temperatura dei riscaldatori**

Lo stadio di inter-refrigerazione a convezione naturale intermedio consente un abbattimento della temperatura di reazione tra i due stadi di circa 100-150°C come si evince dalla figura seguente (TT104 T uscita 1° stadio, TT106 T dopo inter-refrigerazione). Il raffreddamento appare efficace (in alcuni casi anche eccessivo).



**Figure 32 Esempio di un profilo di temperatura prima e dopo inter-refrigerazione**

#### 5.4. Verifica delle temperature nel circuito di lavaggio

Il circuito di lavaggio dell'impianto comprende due scambiatori:

- Uno scambiatore a fascio tubiero per il raffreddamento della corrente gassosa in ingresso in colonna (TT118 temperatura corrente grassosa in ingresso colonna; TT105 temperatura della corrente gassosa in uscita dal reattore);
- Uno scambiatore a piastre per il raffreddamento della soluzione acida a seguito della reazione esotermica di produzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (TT202 temperatura di ricircolo della soluzione in colonna).

Nella figura di seguito si riportano a confronto le temperature caratteristiche del circuito di lavaggio.

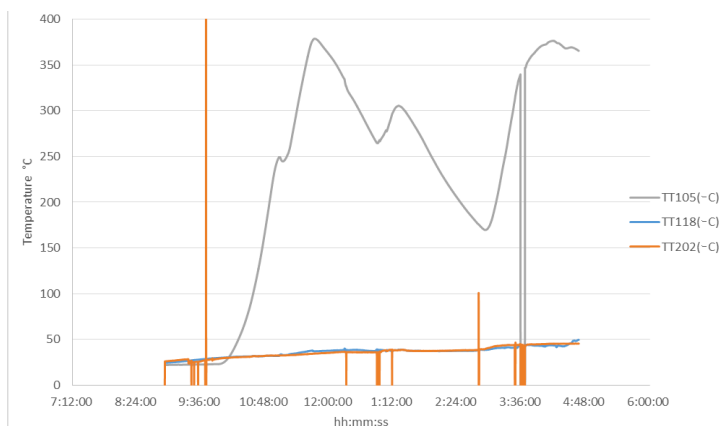


Figure 33 Esempio di profilo delle temperatura del circuito di lavaggio

Si nota che lo scambiatore a fascio tubiero riesce ad abbattere la temperatura TT105 (uscita dal reattore) sino a circa 50°C (TT118) facilitando in questo modo la reazione di assorbimento della SO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O. Lo scambiatore a piastre mantiene costante a 40-50° la temperatura TT202 della soluzione ricircolante

#### 5.5. Verifica degli interblocchi di sicurezza ESD

Il processo per la produzione di acido solforico è caratterizzato da operazioni che hanno un grado di pericolosità non trascurabile. A tal fine il sistema di controllo è dotato di interblocchi di sicurezza che agiscono sul processo interrompendo alcune azioni e svolgendo un funzione di protezione per l'operatore.

Durante le prove, sono stati testati gli interblocchi di sicurezza seguenti:

- Interblocco I01-I02 sui riscaldatori F101 A/B blocco per alta temperatura (700°C) delle resistenza TT110 –TT111 azione di protezione: spegnimento dei riscaldatori;
- Interblocco I03 sul riscaldatore F102 blocco per alta temperatura (700°C) delle resistenza TT112 azione di protezione: spegnimento dei riscaldatori
- Interblocco I04 sul riscaldatore F103 blocco per alta temperatura (700°C) delle resistenza TT113, azione di protezione: spegnimento dei riscaldatori
- Interblocco I09 sui riscaldatori F102-F103 per alta temperatura del gas TT104 e TT105, azione di protezione: spegnimento dei riscaldatori
- Interblocco I05 basso livello fondo colonna LS201, azione di protezione: blocco della pompa ricircolo colonna
- Interblocco I06 per alta densità fondo colonna, azione di protezione: blocco della pompa ricircolo colonna

### 5.6. Calibrazione dei regolatori PID

I test hanno consentito di effettuare un tuning preliminare dei regolatori principali in particolare i regolatori massici e i regolatori PID relativi ai riscaldatori. Riguardo a questi ultimi è stato necessario parzializzare la potenza erogata (*output high*) dal 30% sino al massimo per evitare la disconnessione del quadro di controllo dal PLC.

Di seguito in tabella sono riportati i valori attualmente impostati per i regolatori esaminati.

Tipologia controllo	Sigla	Parametri del PID					Azione di controllo
		KC	Kc *Ts/Ti	Kc*Td/Ts	Output high	Output low	
Mass controller N2	FC114	0.1	0.1	0	100	0	Regolazione portata
Mass controller SO2	FC 115	0.1	0.1	0	100	0	Regolazione portata
Mass controller O2	FC 116	0.1	0.1	0	100	0	Regolazione portata
Mass controller CO2	FC 117	0.1	0.1	0	30 1°step 50 2°step 60 3°step 80 4°step 100 max	0 (shutdown)	Regolazione portata
Temperatura alimentazione R -101	TC 103	0.1	0.1	0	30 1°step 50 2°step 60 3°step 80 4°step 100 max	0 (shutdown)	variazione potenza resistenza
Temperatura 1° stadio R -101	TC 104	0.1	0.1	0	30 1°step 50 2°step 60 3°step 80 4°step 100 max	0 (shutdown)	Variazione potenza resistenza
Temperatura 2° stadio R -101	TC 105	0.1	0.1	0	30 1°step 50 2°step 60 3°step 80 4°step 100 max	0 (shutdown)	variazione potenza resistenza
Temperatura dopo inter-refrigerazione	TC 106	0.1	0.1	0	30 1°step 50 2°step 60 3°step 80 4°step 100 max	0 (shutdown)	Variazione potenza resistenza

Tabella 9 Parametri dei PID

## 6. Modellazione dell'impianto con ASPEN

A valle dei test sperimentali, è prevista la modellazione con ASPEN dell'impianto IOSTO che sarà utile come supporto alla programmazione della sperimentazioni future (Design of Experiment).

Lo sviluppo di un modello specifico è legato alla natura innovativa del processo di abbattimento di piccole concentrazioni di SO<sub>2</sub> in correnti ricche in CO<sub>2</sub> con la produzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Come già evidenziato, la modellistica relativa alla conversione catalitica di SO<sub>2</sub> ad SO<sub>3</sub> è ben sviluppata e non richiede alcuna attività sperimentale aggiuntiva per una miscela di alimentazione costituita da SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>/aria. Nel caso di una corrente gassosa proveniente da un ossi-combustore, nella miscela di alimentazione sono presenti grandi quantità di CO<sub>2</sub>. L'effetto del biossido di carbonio sull'equilibrio SO<sub>2</sub> → SO<sub>3</sub> non è attualmente riportato in letteratura e, in particolare, non è nota la risposta del catalizzatore alla presenza di CO<sub>2</sub> nell'intervallo di temperatura di esercizio (300-500°C). La CO<sub>2</sub> potrebbe formare composti carboniosi che influiscono sull'attività catalitica.

A tal fine sarà necessario una fase di caratterizzazione dell'impianto attraverso misurazioni delle specie SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub> nonché di O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> all'ingresso e all'uscita del reattore e dell'impianto.

Le misurazioni consentiranno di sviluppare un modello ad hoc al fine anche di ottimizzare le prestazioni e migliorare la gestione operativa dell'impianto.

## 7. Conclusioni

L'obiettivo primario dell'impianto IOSTO è valorizzare le specie gassose ossidate dello zolfo contenute in una corrente di fumi di combustione esausti producendo acido solforico di grado commerciale. In questo modo verrebbero azzerati i costi di smaltimento dei reflui prodotti dai tradizionali impianti Desox.

L'attività sperimentale su IOSTO relativa a questa annualità di ricerca ha consentito, insieme ad ENEA, di mettere a punto l'impianto pilota e le procedure per la sua gestione nonché raccogliere alcuni dati sperimentali. L'attività futura potrà riguardare la valutazione della efficienza di conversione, dell'attività catalitica e del tempo di vita del catalizzatore della reazione SO<sub>2</sub> - SO<sub>3</sub> con catalizzatori commerciali a base di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Continuerà l'attività per la valutazione del processo (tempo e rese di produzione) di assorbimento di SO<sub>3</sub> in acqua o in soluzioni a basse concentrazioni di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tramite misure di pH e densità della soluzione.

## Riferimenti bibliografici

- [1] "Ossidazione di SO<sub>2</sub> ad H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>" Vincenzo Barbarossa, Giuseppina Vanga  
Report RdS /PAR2013/289
- [2] Perry's Chemical Engineers' Handbook
- [3] Documentazione del progetto di dettaglio dell'impianto

## ALLEGATO: MANUALE D'USO E MANUTENZIONE

### COLLEGAMENTO ALLE INTERFACCE

L'allacciamento dell'impianto alle opportune alimentazioni dei servizi (acqua fredda) e dei flussi in ingresso (fumi di combustione) dell'impianto è realizzato a cura e responsabilità del Gestore dell'impianto:

1. Accertarsi che tutti gli allacciamenti siano assicurati e che le tubazioni restino ben ancorate. Utilizzare guarnizioni idonee al tipo di fluido e alle condizioni di processo, avendo cura di chiuderle in maniera adeguata, preferibilmente impiegando una chiave dinamometrica.
2. Verificare che la pressione di alimentazione dei fluidi di processo o di servizio in ingresso sia compresa nel corrispondente intervallo di progetto.
3. Utilizzare solo flange, raccordi, valvole e tubazioni certificati e a norma con le pressioni e temperature di progetto.

Tutti i giunti flangiati e filettati delle linee montate sulle strutture di supporto sono stati verificati e hanno superato i test in pressione.

Previo alla messa in funzione dell'apparecchiatura verificare tutti i giunti delle linee di processo o di servizio. La postazione è progettata per lavorare correttamente nel range di portata riportata nelle specifiche di processo.

Prima di avviare il sistema, accertarsi che tutti i dispositivi di misura e controllo siano in funzione, compresi tutti i dispositivi esterni utilizzati. Assicurarsi che tutti i servizi ausiliari all'impianto siano allacciati correttamente (es.: acqua, pressione dei gas di servizio, etc.)

In caso di fermo prolungato dell'impianto, assicurarsi, prima della ripartenza, di scaricare la possibile condensa nelle varie zone dell'impianto.

In caso di fermo prolungato dell'impianto, assicurarsi, prima della ripartenza, che il serbatoio di raccolta delle condense V-101 sia vuoto.

Il Quadro di Controllo è fatto in modo da poter monitorare tutte le variabili misurate sul campo e di effettuare tutte le operazioni previste di controllo automatico del processo durante il funzionamento normale dell'impianto.

Inoltre, regola le operazioni previste di sicurezza in caso di malfunzionamento quali gli interblocchi e permette all'operatore di realizzare lo spegnimento della postazione tramite l'interruttore generale.

Le variabili di processo e i loro Set Point sono visualizzabili dal Quadro di Controllo e rese disponibili per la loro visualizzazione in remoto.



**MODALITA' OPERATIVE**

**AVVIAMENTO DEL SISTEMA**

*VERIFICHE PRELIMINARI*

Prima di avviare il sistema, accertarsi che tutti i dispositivi di misura e controllo siano in funzione, compresi tutti i dispositivi esterni utilizzati. Le variabili di processo e i loro Set Point sono visualizzabili dal Quadro di Controllo e rese disponibili per la loro ripetizione tramite le porte di connessione del PLC.

Assicurarsi che le connessioni fluidiche ai limiti di batteria siano aperte (rete dell'acqua e dei gas).

Prima della messa in funzione dell'impianto è necessario eseguire una serie di verifiche e controlli allo scopo di prevenire errori od incidenti durante la fase di Messa in funzione:

- Verificare che l'apparecchiatura non abbia subito danni
- Verificare, con particolare cura, l'integrità del pannello di comando, cavi elettrici, tubazioni e i dispositivi di protezione individuale quali griglie e strati di coibentazione.
- Controllare l'esatto collegamento con l'impianto e con tutti i servizi industriali esterni (fluidici e elettrici).

Non è previsto alcun pulsante di spegnimento di emergenza della postazione in quanto non è previsto che la postazione operi mediante la presenza continua di personale

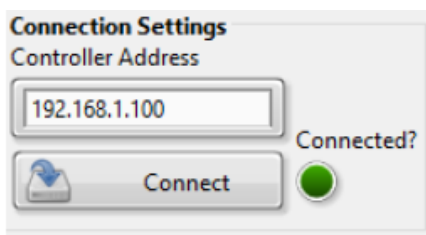
1. Prima di procedere con l'avviamento dell'impianto è necessario verificare i sistemi di sicurezza e i dispositivi di controllo.
2. Fissare la posizione delle valvole manuali come riportato nella seguente tabella. Per l'identificazione delle valvole fare riferimento al P&ID.

Posizione delle valvole manuali prima dell'avviamento

Item tag	Descrizione	Posizione
BV-101	Valvola a Sfera posizionata sulla linea del reintegro lavaggio	Chiusa
BV-102	Valvola a Sfera posizionata sulla linea di scarico dei fumi a valle del reattore	Chiusa
BV-107	Valvola a Sfera posizionata sulla linea di scarico del serbatoio V 101	Chiusa
BV-201A	Valvola a sfera posizionata sulla linea di pompe di ricircolo della soluzione acida nella colonna di assorbimento	Chiusa
BV-201B	Valvola a sfera posizionata sulla linea di pompe di ricircolo della soluzione acida nella colonna di assorbimento	Chiusa
BV-201C	Valvola a sfera posizionata sulla linea di pompe di ricircolo della soluzione acida nella colonna di assorbimento	Chiusa
BV-201D	Valvola a sfera posizionata sulla linea di pompe di ricircolo della soluzione acida nella colonna di assorbimento	Chiusa
BV-202	Valvola a sfera posizionata sulla linea dello scarico dell'acido concentrato (diametro caratteristico 1/2");	Chiusa
BV-203	Valvola a sfera posizionata sulla linea della mandata dopo scambiatore a piastre ricircolo colonna	Chiusa
BV-205	Valvola di scarico/drenaggio del serbatoio / vasca contenimento di acido concentrato	Chiusa

## ACCENSIONE QUADRI ELETTRICI E QUADRI DI CONTROLLO

1. Per accendere il quadro elettrico girare, in senso orario, l'interruttore generale;
2. Attendere l'avviamento del software di controllo;
3. Prima di avviare il software premere la FRECCIA BIANCA sulla schermata principale
4. Nella schermata principale del software cliccare sul tasto "Connect" (una sola volta e aspettare qualche secondo che venga preso il comando) per avviare le comunicazioni tra l'interfaccia utente ed il sistema di acquisizione;



5. Verificare la lettura degli strumenti navigando tra le pagine del software;
6. Modificare la modalità da ESD a Control nel caso di presenza di interblocchi. Eliminare l'allarme dovuto alla densità inserendo un valore di densità in AC201 limit superiore a quello misurato; sparisce interblocco relativo al misuratore A201 ma persiste l'allarme relativo al serbatoio di acido (che è vuoto)
7. Impostare valore nella casella time ad es 5s
8. Premere il tasto Run Control
9. Abilitare il logging dei dati cliccando sul tasto "logging data", selezionando la frequenza di campionamento;



10. Ogni volta che si modifica un parametro dei PID nella pagina di settings , premere il tasto" update control configuration."
11. Al termine della prova premere il tasto Transfer per copiare file di dati su PC.

## PRIMO RIEMPIMENTO DEL CIRCUITO DI LAVAGGIO

La procedura di riempimento del circuito di lavaggio prevede:

1. Connettere l'acqua di reintegro con il relativo Battery Limit BV-101;
2. Fissare la posizione delle valvole manuali come riportato nella seguente tabella;

Item tag	Descrizione	Posizione
BV-101	Valvola a Sfera posizionata sulla linea del reintegro lavaggio	Aperta

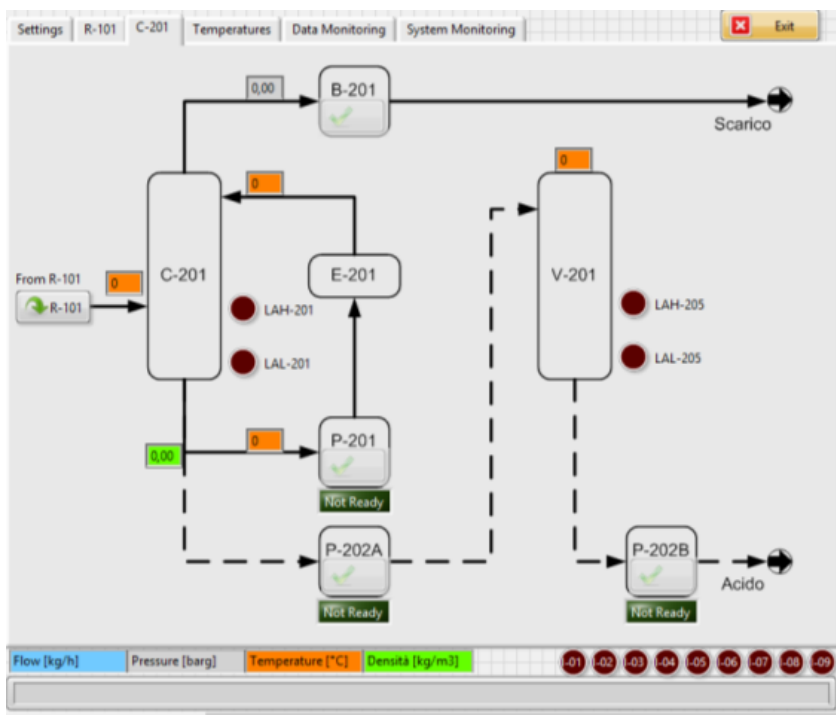
3. Verificare percolamento dell'acqua di reintegro attraverso il letto della colonna C-201;
4. Verificare spegnimento dell'allarme LALL-201 una volta che il livello dell'acqua lo abbia completamente sommerso;
5. Riempire il fondo colonna della colonna C-201 con 10 – 15 litri di acqua
6. Riposizionare la valvola a sfera BV-101 nella posizione "Chiusa".

## AVVIAMENTO DEL CIRCUITO DI LAVAGGIO

1. Fissare la posizione delle valvole manuali come riportato nella seguente tabella.

Item tag	Descrizione	Posizione
BV-201A	Valvola a sfera posizionata sulla linea di pompe di ricircolo della soluzione acida nella colonna di assorbimento	Aperta
BV-201B	Valvola a sfera posizionata sulla linea di pompe di ricircolo della soluzione acida nella colonna di assorbimento	Aperta
BV-201C	Valvola a sfera posizionata sulla linea di pompe di ricircolo della soluzione acida nella colonna di assorbimento	Chiusa
BV-201D	Valvola a sfera posizionata sulla linea di pompe di ricircolo della soluzione acida nella colonna di assorbimento	Chiusa
BV-202	Valvola a sfera posizionata sulla linea dello scarico dell'acido concentrato (diametro caratteristico 1/2");	Chiusa
BV-203	Valvola di drenaggio posizionata sulla linea della mandata dopo scambiatore a piastre ricircolo colonna	Chiusa

2. Selezionare tramite selettore manuale a fronte quadro la pompa P-201A, quindi avviare la pompa cliccando sul tasto presente sul SW.
3. Nel caso in cui si voglia utilizzare la pompa P-201B le valvole da aprire sono le BV-201C e BV-201D e invertire la posizione del selettore;



4. Verificare percolamento dell'acqua di lavaggio attraverso il letto della colonna C-201.

**AVVIAMENTO DEL REATTORE CON FUMI SINTETICI**

5. Selezionare la modalità "Simulated Gas" dal menù a tendina presente nella pagina "Settings" del SW.
6. Abilitare i riscaldatori elettrici F-101, F-102 e F-103 posizionando il relativo selettore manuale presente a fronte quadro su "ON". Per il riscaldatore F-101 è possibile parzializzare la potenza termica erogata agendo sulla posizione del selettore:  
A+B massima potenza;

- A metà potenza;
- B metà potenza;
- 7. Impostare tramite SW i set-point sui controllori TC-103 (temperatura di ingresso reattore dopo il riscaldatore F101), TC-104 (temperatura interstadio) e TC-105 (temperatura di uscita da reattore) (primo step: 100°C, secondo step 200°C);  
Si consiglia di non inserire subito la temperatura normale di controllo ma di portare il reattore R-101 in temperatura mediante step successivi di 100°C per evitare stress termici eccessivi.
- 8. Verificare aumento delle temperature all'interno del reattore ed attendere raggiungimento del set-point;
- 9. Inserire set-point per lo step successivo ed attendere raggiungimento della temperatura (200°C);
- 10. Inserire set-point di portata sui mass-flow di CO<sub>2</sub> (FC-117) ed N<sub>2</sub> (FC-114) impostando il 50% della portata di test;
- 11. Inserire set-point di pressione in testa alla colonna (PC-203) in modo da garantire estrazione dei fumi;
- 12. Attendere stabilizzazione del sistema a 200°C;
- 13. Inserire set-point di portata sui mass-flow di CO<sub>2</sub> (FC-117) ed N<sub>2</sub> (FC-114) impostando il 100% della portata di test;
- 14. Attendere 10 – 15 minuti per assicurarsi di aver eliminato ogni traccia di condensa e vapore acqueo residuo; agire eventualmente sul drenaggio all'uscita del reattore.
- 15. Aprire con cautela la valvola di dreno BV-102 per eliminare eventuali accumuli di condensa sul fondo del reattore, richiudere la valvola;
- 16. Inserire set-point per la temperatura normale di controllo, attendere raggiungimento della temperatura (eventualmente procedere mediante rampa come in precedenza);
- 17. Attendere stabilizzazione del sistema alla temperatura normale di controllo;
- 18. Inserire set-point di portata sui mass-flow di SO<sub>2</sub> (FC-115) ed O<sub>2</sub> (FC-116) impostando il 100% della portata di test;
- 19. Attendere stabilizzazione del sistema alla temperatura normale di controllo.

#### AVVIAMENTO DEL REATTORE CON FUMI DA BRUCIATORE

1. Selezionare la modalità "Simulated Gas" dal menù a tendina presenete nella pagina "Settings" del SW.
2. Abilitare i riscaldatori elettrici F-101, F-102 e F-103 posizionando il relativo selettore manuale presente a fronte quadro su "ON".
3. Per il riscaldatore F-101 è possibile parzializzare la potenza termica erogata agendo sulla posizione del selettore:
  - A+B massima potenza;
  - A metà potenza;
  - B metà potenza;
4. Impostare tramite SW i set-point sui controllori TC-103, TC-104 e TC-105 (primo step: 100°C, secondo step 200°C); Si consiglia di non inserire subito la temperatura normale di controllo ma di portare il reattore R-101 in temperatura mediante step successivi di 100°C per evitare stress termici eccessivi.
5. Verificare aumento delle temperature all'interno del reattore ed attendere raggiungimento del set-point;
6. Inserire set-point per lo step successivo ed attendere raggiungimento della temperatura (200°C);
7. Inserire set-point di portata sul mass-flow di N<sub>2</sub> (FC-114) impostando il 100% della portata nominale;
8. Inserire set-point di pressione in testa alla colonna (PC-203) in modo da garantire estrazione dei fumi;

9. Attendere stabilizzazione del sistema a 200°C;
10. Attendere 10 – 15 minuti per assicurarsi di aver eliminato ogni traccia di condensa e vapore acqueo residuo;
11. Aprire con cautela la valvola di dreno BV-102 per eliminare eventuali accumuli di condensa sul fondo del reattore, richiudere la valvola;
12. Inserire set-point per la temperatura normale di controllo (400-450°C) attendere raggiungimento della temperatura (eventualmente procedere mediante rampa come in precedenza);
13. Attendere stabilizzazione del sistema alla temperatura normale di controllo;
14. Selezionare la modalità “Waste Gas” dal menù a tendina presente nella pagina “Settings” del SW;
15. Inserire set-point di portata sul mass-flow di N<sub>2</sub> (FC-114) impostandolo a 0;
16. Verificare temperature e pressioni sulla linea dei fumi;
17. Attendere stabilizzazione del sistema alla temperatura normale di controllo.

### CONTROLLO DEL PROCESSO

Una volta avviato l’impianto, procedere con l’impostazione dei parametri necessari di controllo del processo a seconda delle specifiche richieste di funzionamento.

Le variabili di processo sono impostabili attraverso il Quadro di Controllo locale. Le variabili disponibili per l’impostazione da parte dell’operatore sono:

- Portata di Azoto (N<sub>2</sub>), FC-114;
- Portata di Anidride Solforosa (SO<sub>2</sub>), FC-115;
- Portata di Ossigeno (O<sub>2</sub>), FC-116;
- Portata di Anidride Carbonica (CO<sub>2</sub>), FC-117;
- Temperatura di ingresso reattore, TC-103;
- Temperatura primo stadio reattore, TC-104;
- Temperatura secondo stadio reattore, TC-105;
- Temperatura uscita scambiatore E-102, TC-102;
- Temperatura uscita scambiatore E-201, TC-202;
- Pressione di testa in colonna, PC-203.

### PROCEDURA DI RECUPERO E STOCCAGGIO DELL’ACIDO CONCENTRATO

La procedura di recupero e stoccaggio dell’acido concentrato è una procedura semi automatica che, con il raggiungimento della specifica di densità all’interno del fondo della colonna C-201 con conseguente attivazione dell’allarme AAHH-201, procede con lo spegnimento dell’intera fornitura.

**Durante l’esecuzione della procedura di recupero e stoccaggio e fino al termine della stessa l’impianto deve essere presidiato da personale correttamente formato ed autorizzato dal Gestore dell’impianto.**

L’operatore deve quindi procedere con queste operazioni:

1. Aprire la valvola manuale BV-202 ( valvola di collegamento fondo colonna – serbatoio acido concentrato);
2. Tramite Selettore manuale (HH-V201) presente a fronte quadro dare il consenso all’avvio dell’operazioni di recupero e accendere la pompa P-202A;
3. Avviare la pompa P-202A cliccando sul tasto presente nel SW;
4. Svuotare completamente il fondo della colonna C-201;
5. Chiudere la valvola manuale BV-202;
6. Spegner la pompa P-202A cliccando sul tasto presente nel SW;
7. Tramite Selettore manuale (HH-V201) togliere il consenso all’avvio della pompa P-202A.

La procedura di recupero dell’acido concentrato è un’operazione pericolosa data la natura del fluido. Prestare molta attenzione alle indicazioni presenti sulla scheda di sicurezza. Solo ed esclusivamente personale correttamente formato ed autorizzato dal Gestore dell’impianto può compiere la procedura di recupero dell’acido concentrato.



## **SPEGNIMENTO DEL SISTEMA**

### *SPEGNIMENTO DEL SISTEMA CON FUMI SINTETICI*

La procedura di spegnimento della fornitura che tratta fumi sintetici prevede:

1. Inserire set-point di portata sui mass-flow di SO<sub>2</sub> (FC-115) ed O<sub>2</sub> (FC-116) impostando il 0% della portata nominale;
2. Spegnerne tramite SW i riscaldatori elettrici inserendo manualmente i set-point sui controllori TC-103, TC-104 e TC-105 (0°C);
3. Attendere raffreddamento del sistema sotto i 100°C;
4. Inserire set-point di portata sui mass-flow di CO<sub>2</sub> (FC-117) ed N<sub>2</sub> (FC-114) impostando il 50% della portata nominale;
5. Spegnerne controllo di pressione in testa alla colonna (PC-203) inserendo manualmente set-point positivo (e.g. +50 mbarg);
6. Attendere raffreddamento del sistema sotto i 50°C;
7. Inserire set-point di portata sui mass-flow di CO<sub>2</sub> (FC-117) ed N<sub>2</sub> (FC-114) impostando lo 0% della portata nominale;
8. Spegnerne tramite SW la pompa P-201A e chiudere le valvole a sfera manuali;
9. Posizionare su "OFF" tutti i selettori presenti a fronte quadro.

### *SPEGNIMENTO DEL SISTEMA CON FUMI DA BRUCIATORE*

La procedura di spegnimento della fornitura che tratta fumi da bruciatore prevede:

1. Selezionare la modalità "Simulated Gas" dal menù a tendina presente nella pagina "Settings" del SW per chiudere la valvola di intercettazione WV-101;
2. Inserire set-point di portata sul mass-flow di N<sub>2</sub> (FC-114) impostando il 100% della portata nominale;
3. Spegnerne tramite SW i riscaldatori elettrici inserendo manualmente i set-point sui controllori TC-103, TC-104 e TC-105 (0°C);
4. Attendere raffreddamento del sistema sotto i 100°C;
5. Inserire set-point di portata sul mass-flow di N<sub>2</sub> (FC-114) impostando il 50% della portata nominale;
6. Spegnerne controllo di pressione in testa alla colonna (PC-203) inserendo manualmente set-point positivo (e.g. +50 mbarg);
7. Attendere raffreddamento del sistema sotto i 50°C;
8. Inserire set-point di portata sul mass-flow di N<sub>2</sub> (FC-114) impostando lo 0% della portata nominale;
9. Spegnerne tramite SW la pompa P-201A e chiudere le valvole a sfera manuali;
10. Posizionare su "OFF" tutti i selettori presenti a fronte quadro.

**POSIZIONE DELLE VALVOLE MANUALI DOPO LO SPEGNIMENTO**


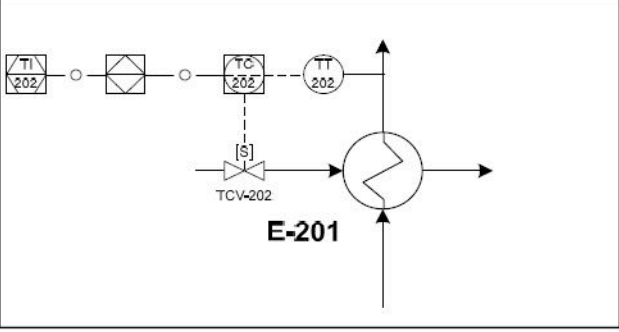
Dopo lo spegnimento della fornitura la posizione delle valvole manuali deve rispondere a quanto riportato nella seguente tabella.


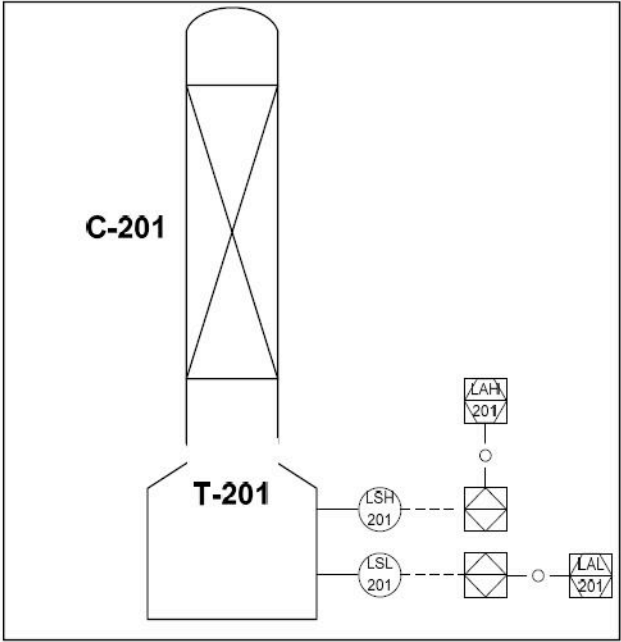
Posizione delle valvole manuali dopo lo spegnimento


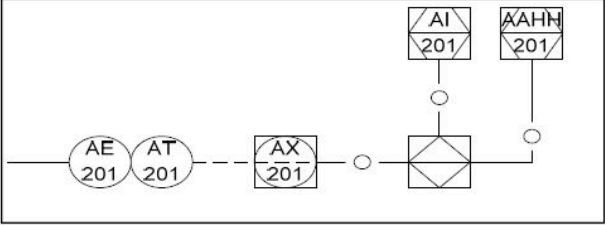
Item tag	Descrizione	Posizione
BV-101	Valvola a Sfera posizionata sulla linea del reintegro lavaggio	Chiusa
BV-102	Valvola a Sfera posizionata sulla linea di scarico dei fumi a valle del reattore	Chiusa
BV-107	Valvola a Sfera posizionata sulla linea di scarico del serbatoio V 101	Chiusa
BV-201A	Valvola a sfera posizionata sulla linea di pompe di ricircolo della soluzione acida nella colonna di assorbimento	Chiusa
BV-201B	Valvola a sfera posizionata sulla linea di pompe di ricircolo della soluzione acida nella colonna di assorbimento	Chiusa
BV-201C	Valvola a sfera posizionata sulla linea di pompe di ricircolo della soluzione acida nella colonna di assorbimento	Chiusa
BV-201D	Valvola a sfera posizionata sulla linea di pompe di ricircolo della soluzione acida nella colonna di assorbimento	Chiusa
BV-202	Valvola a sfera posizionata sulla linea dello scarico dell'acido concentrato (diametro caratteristico 1/2");	Chiusa
BV-203	Valvola a sfera posizionata sulla linea della mandata dopo scambiatore a piastre ricircolo colonna	Chiusa
BV-205	Valvola di scarico/drenaggio del serbatoio / vasca contenimento di acido concentrato	Chiusa



## ALLEGATO: SCHEMI DI CONTROLLO


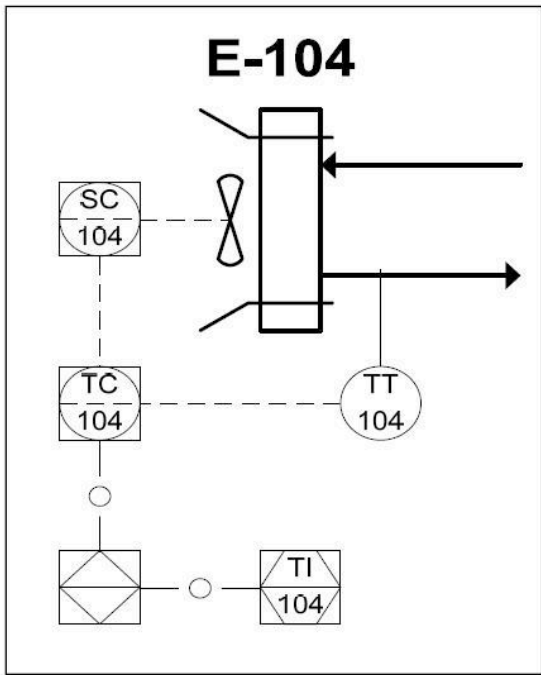
<b>CONTROL SCHEME</b>						
ID Loop:	202	Plant:	Produzione di acido solforico da fumi di combustione			
Service:	Colonna di assorbimento					
Description:	Controllo di temperatura liquido di assorbimento	Section	2			
<b>1. LOOP ELEMENTS</b>						
TT-202: misuratore di temperatura a termocoppia TI-202: indicazione di temperatura visualizzata da software TC-202: controllore di temperatura TCV-202: valvola di controllo della temperatura						
<b>2. MEASURED VARIABLE</b>						
TEMPERATURA DI USCITA DEL LIQUIDO DI ASSORBIMENTO DALLO SCAMBIATORE E-201						
<b>3. CONTROLLED VARIABLE</b>						
TEMPERATURA DI USCITA DEL LIQUIDO DI ASSORBIMENTO DALLO SCAMBIATORE E-201						
<b>4. MANIPOLATED VARIABLE</b>						
PORTATA DI ACQUA FREDDA IN INGRESSO ALLO SCAMBIATORE E-201						
<b>5. DISTURBANCES</b>						
N/A						
<b>5. MEASURING INSTRUMENT:</b>						
TERMOCOPPIA (TT-202)						
<b>6. MEASURED VARIABLE RANGE:</b>						
25 - 90°C						
<b>7. CONTROL TYPE</b>						
TYPE:	RETROAZIONE					
ACTION:	DIRETTA					
PARAMETERS:	k [%]:	N/A	ti [s]:	N/A	td [s]:	N/A
<b>8. SET POINT</b>						
IMPOSTABILE MANUALMENTE DA SOFTWARE - RANGE: 25 - 90°C						
<b>9. FINAL CONTROL ELEMENT:</b>						
TCV-102						
Fail Closed: <input checked="" type="checkbox"/>		Fail Open: <input type="checkbox"/>				
<b>10. CONTROL LOOP JUSTIFICATION:</b>						
MANTIENE LA TEMPERATURA DEL LIQUIDO DI ASSORBIMENTO IN INGRESSO ALLA COLONNA C-201						


<b>CONTROL SCHEME</b>						
ID Loop:	202	Plant:	Produzione di acido solforico da fumi di combustione			
Service:	Colonna di assorbimento					
Description:	Controllo di livello liquido di assorbimento	Section:	2			
<b>1. LOOP ELEMENTS</b>						
LSH-201: switch di alto livello LSL-201: switch di basso livello LAH-201: visualizzazione software dell'allarme di alto livello LAL-201: visualizzazione software dell'allarme di basso livello						
<b>2. MEASURED VARIABLE</b>						
N/A						
<b>3. CONTROLLED VARIABLE</b>						
ALTEZZA DEL LIQUIDO DI ASSORBIMENTO						
<b>4. MANIPOLATED VARIABLE</b>						
N/A						
<b>5. DISTURBANCES</b>						
N/A						
<b>5. MEASURING INSTRUMENT:</b>						
LSH-201 E LSL-201						
<b>6. MEASURED VARIABLE RANGE:</b>						
20% - 85% DELL'ALTEZZA DEL SERBATOIO T-201						
<b>7. CONTROL TYPE</b>						
TYPE:		ON-OFF				
ACTION:		DIRETTA				
PARAMETERS:	k [%]:	N/A	ti [s]:	N/A	td [s]:	N/A
<b>8. SET POINT</b>						
N/A						
<b>9. FINAL CONTROL ELEMENT:</b>						
N/A						
Fail Closed: <input type="checkbox"/>		Fail Open: <input type="checkbox"/>				
<b>10. CONTROL LOOP JUSTIFICATION:</b>						
IL SUPERAMENTO DELLA SOGLIA DI ALLARME DI ALTO LIVELLO (LAH) PROVOCA LO SPEGNIMENTO DI EMERGENZA DELL'IMPIANTO  IL SUPERAMENTO DELLA SOGLIA DI ALLARME DI BASSO LIVELLO (LAL) PROVOCA LO SPEGNIMENTO DELLA POMPA DI RICIRCOLO (P-201) DEL LIQUIDO DI ASSORBIMENTO						

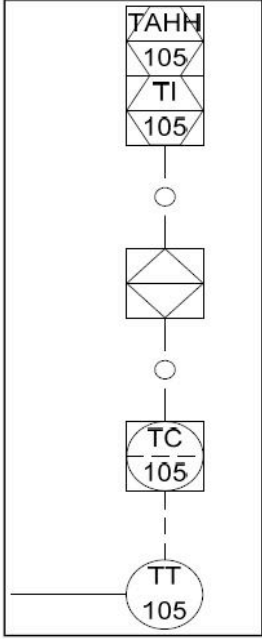
<b>CONTROL SCHEME</b>						
ID Loop:	202	Plant:	Produzione di acido solforico da fumi di combustione			
Service:	Colonna di assorbimento					
Description:	Monitoraggio di composizione liquido di assorbimento	Section:	2			
<b>1. LOOP ELEMENTS</b>						
AE-201: elemento di misura della composizione AT-201: trasmettitore del segnale di composizione AI-201: indicazione di composizione visualizzata da software AAHH-201: visualizzazione software dell'allarme di altissima composizione						
<b>2. MEASURED VARIABLE</b>						
COMPOSIZIONE DI USCITA DEL LIQUIDO DI ASSORBIMENTO DALLA COLONNA C-201						
<b>3. CONTROLLED VARIABLE</b>						
N/A						
<b>4. MANIPOLATED VARIABLE</b>						
N/A						
<b>5. DISTURBANCES</b>						
N/A						
<b>5. MEASURING INSTRUMENT:</b>						
PIACCAMETRO (AE-201)						
<b>6. MEASURED VARIABLE RANGE:</b>						
0 - 8						
<b>7. CONTROL TYPE</b>						
TYPE:		N/A				
ACTION:		N/A				
PARAMETERS:	k [%]:	N/A	ti [s]:	N/A	td [s]:	N/A
<b>8. SET POINT</b>						
VALORE ALLARME DI ALTISSIMA COMPOSIZIONE (AAHH) IMPOSTABILE MANUALMENTE DA SOFTWARE						
<b>9. FINAL CONTROL ELEMENT:</b>						
N/A						
Fail Closed: <input type="checkbox"/>		Fail Open: <input type="checkbox"/>				
<b>10. CONTROL LOOP JUSTIFICATION:</b>						
MONITORAGGIO DELLA COMPOSIZIONE DEL LIQUIDO DI ASSORBIMENTO IN USCITA DALLA COLONNA, IL VALORE DEL PH DEL LIQUIDO SCENDE CON IL PASSARE DEL TEMPO  IL SUPERAMENTO DELLA SOGLIA DI ALLARME DI ALTISSIMA COMPOSIZIONE (AAHH) PROVOCA LO SPEGNIMENTO DELLA POMPA DI RICIRCOLO DEL LIQUIDO DI ASSORBIMENTO (P-201)						


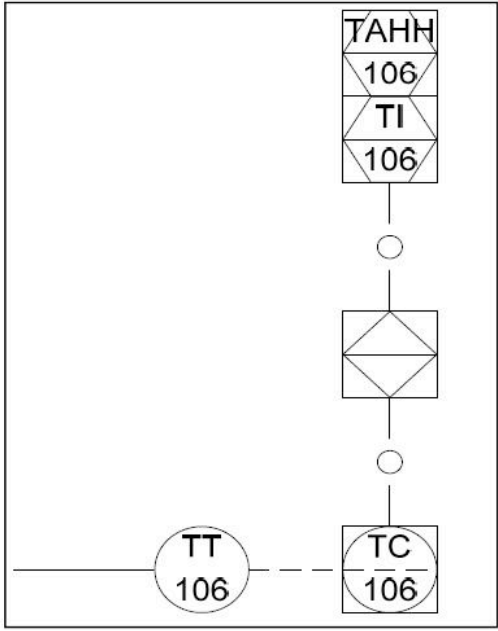



<b>CONTROL SCHEME</b>			
ID Loop:	103	Plant:	Produzione di acido solforico da fumi di combustione
Service:	Alimentazione reattore R-101		
Description:	Controllo di temperatura fumi di combustione	Section:	1
<b>1. LOOP ELEMENTS</b>			
TT-103: misuratore di temperatura a termocoppia TI-103: indicazione di temperatura visualizzata da software TC-103: controllore di temperatura TX-103: solid state relay			
<b>2. MEASURED VARIABLE</b>			
TEMPERATURA DI INGRESSO DEI FUMI DI COMBUSTIONE NEL REATTORE R-101			
<b>3. CONTROLLED VARIABLE</b>			
TEMPERATURA DI INGRESSO DEI FUMI DI COMBUSTIONE NEL REATTORE R-101			
<b>4. MANIPOLATED VARIABLE</b>			
CORRENTE ELETTRICA ALIMENTATA ALLO SCAMBIATORE ELETTRICO E-103			
<b>5. DISTURBANCES</b>			
N/A			
<b>5. MEASURING INSTRUMENT:</b>			
TERMOCOPPIA (TT-103)			
<b>6. MEASURED VARIABLE RANGE:</b>			
25 - 450°C			
<b>7. CONTROL TYPE</b>			
TYPE:	RETROAZIONE		
ACTION:	INVERSA		
PARAMETERS:	k [%]: N/A      ti [s]: N/A      td [s]: N/A		
<b>8. SET POINT</b>			
IMPOSTABILE MANUALMENTE DA SOFTWARE - RANGE: 300 - 500°C			
<b>9. FINAL CONTROL ELEMENT:</b>			
TX-103 (SSR)			
Fail Closed:	<input type="checkbox"/>	Fail Open:	<input type="checkbox"/>
<b>10. CONTROL LOOP JUSTIFICATION:</b>			
ALZARE LA TEMPERATURA DEI FUMI DI COMBUSTIONE FREDDI ALLA TEMPERATURA DI REAZIONE			
DURANTE LO START-UP PORTARE IL REATTORE R-101 ALLA TEMPERATURA DI REAZIONE			


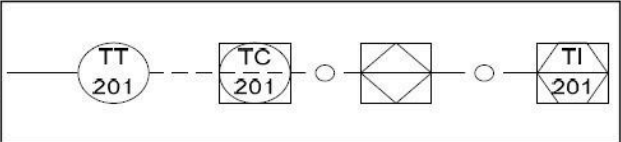
<b>CONTROL SCHEME</b>						
ID Loop:	104	Plant:	Produzione di acido solforico da fumi di combustione			
Service:	Inter-raffreddamento reattore di ossidazione					
Description:	Controllo di temperatura del gas ossidato	Section	1			
<b>1. LOOP ELEMENTS</b>						
TT-104: misuratore di temperatura a termocoppia TI-104: indicazione di temperatura visualizzata da software TC-104: controllore di temperatura SC-104: controllore di velocità del motore dell'aeroraffreddatore E-104						
<b>2. MEASURED VARIABLE</b>						
TEMPERATURA DEI GAS ALL'INTERNO DEL REATTORE R-101						
<b>3. CONTROLLED VARIABLE</b>						
TEMPERATURA DI REAZIONE DEL REATTORE R-101						
<b>4. MANIPULATED VARIABLE</b>						
NUMERO DI GIRI DEL MOTORE						
<b>5. DISTURBANCES</b>						
N/A						
<b>5. MEASURING INSTRUMENT:</b>						
TERMOCOPPIA (TT-104)						
<b>6. MEASURED VARIABLE RANGE:</b>						
350 - 500°C						
<b>7. CONTROL TYPE</b>						
TYPE:		RETROAZIONE				
ACTION:		DIRETTA				
PARAMETERS:	k [%]:	N/A	ti [s]:	N/A	td [s]:	N/A
<b>8. SET POINT</b>						
IMPOSTABILE MANUALMENTE DA SOFTWARE - RANGE: 300 - 500°C						
<b>9. FINAL CONTROL ELEMENT:</b>						
SC-104						
Fail Closed: <input type="checkbox"/>		Fail Open: <input type="checkbox"/>				
<b>10. CONTROL LOOP JUSTIFICATION:</b>						
MANTENIMENTO DELLA TEMPERATURA DEI GAS ALL'INTERNO DEL REATTORE R-101 PER MANTENERE ALTO IL LIVELLO DI CONVERSIONE DELLA REAZIONE DI OSSIDAZIONE						

<b>CONTROL SCHEME</b>		
ID Loop:	105	Plant: Produzione di acido solforico da fumi di combustione
Service:	Reattore di ossidazione	
Description:	Monitoraggio della temperatura nella sezione catalitica	Section: 1
<b>1. LOOP ELEMENTS</b>		
TT-105: misuratore di temperatura a termocoppia TI-105: indicazione di temperatura visualizzata da software TAHH-105: visualizzazione software dell'allarme di altissima temperatura		
<b>2. MEASURED VARIABLE</b>		
TEMPERATURA DEI GAS ALL'INTERNO DEL REATTORE R-101		
<b>3. CONTROLLED VARIABLE</b>		
N/A		
<b>4. MANIPOLATED VARIABLE</b>		
N/A		
<b>5. DISTURBANCES</b>		
N/A		
<b>5. MEASURING INSTRUMENT:</b>		
TERMOCOPPIA (TT-105)		
<b>6. MEASURED VARIABLE RANGE:</b>		
350 - 500°C		
<b>7. CONTROL TYPE</b>		
TYPE:	N/A	
ACTION:	N/A	
PARAMETERS:	k [%]: N/A	ti [s]: N/A      td [s]: N/A
<b>8. SET POINT</b>		
VALORE ALLARME DI ALTISSIMA TEMPERATURA (TAHH) IMPOSTABILE MANUALMENTE DA SOFTWARE		
<b>9. FINAL CONTROL ELEMENT:</b>		
N/A		
Fail Closed:	<input type="checkbox"/>	
Fail Open:	<input type="checkbox"/>	
<b>10. CONTROL LOOP JUSTIFICATION:</b>		
MONITORAGGIO DELLA TEMPERATURA DEI GAS ALL'INTERNO DELLA PRIMA SEZIONE CATALITICA DEL REATTORE R-101  IL SUPERAMENTO DELLA SOGLIA DI ALLARME DI ALTISSIMA TEMPERATURA (TAHH) PROVOCA LO SPEGNIMENTO DI EMERGENZA DELL'IMPIANTO		



<b>CONTROL SCHEME</b>						
ID Loop:	106	Plant:	Produzione di acido solforico da fumi di combustione			
Service:	Reattore di ossidazione					
Description:	Monitoraggio della temperatura nella sezione catalitica	Section:	1			
<b>1. LOOP ELEMENTS</b>						
TT-106: misuratore di temperatura a termocoppia TI-106: indicazione di temperatura visualizzata da software TAHH-106: visualizzazione software dell'allarme di altissima temperatura						
<b>2. MEASURED VARIABLE</b>						
TEMPERATURA DEI GAS ALL'INTERNO DEL REATTORE R-101						
<b>3. CONTROLLED VARIABLE</b>						
N/A						
<b>4. MANIPOLATED VARIABLE</b>						
N/A						
<b>5. DISTURBANCES</b>						
N/A						
<b>5. MEASURING INSTRUMENT:</b>						
TERMOCOPPIA (TT-106)						
<b>6. MEASURED VARIABLE RANGE:</b>						
350 - 500°C						
<b>7. CONTROL TYPE</b>						
TYPE:		N/A				
ACTION:		N/A				
PARAMETERS:	k [%]:	N/A	ti [s]:	N/A	td [s]:	N/A
<b>8. SET POINT</b>						
VALORE ALLARME DI ALTISSIMA TEMPERATURA (TAHH) IMPOSTABILE MANUALMENTE DA SOFTWARE						
<b>9. FINAL CONTROL ELEMENT:</b>						
N/A						
Fail Closed: <input type="checkbox"/>		Fail Open: <input type="checkbox"/>				
<b>10. CONTROL LOOP JUSTIFICATION:</b>						
MONITORAGGIO DELLA TEMPERATURA DEI GAS ALL'INTERNO DELLA SECONDA SEZIONE CATALITICA DEL REATTORE R-101  IL SUPERAMENTO DELLA SOGLIA DI ALLARME DI ALTISSIMA TEMPERATURA (TAHH) PROVOCA LO SPEGNIMENTO DI EMERGENZA DELL'IMPIANTO						

<b>CONTROL SCHEME</b>		
ID Loop:	201	Plant: Produzione di acido solforico da fumi di combustione
Service:	Colonna di assorbimento	
Description:	Monitoraggio temperatura liquido di assorbimento	Section: 2
<b>1. LOOP ELEMENTS</b>		
TT-201: misuratore di temperatura a termocoppia TI-201: indicazione di temperatura visualizzata da software		
<b>2. MEASURED VARIABLE</b>		
TEMPERATURA LIQUIDO DI ASSORBIMENTO		
<b>3. CONTROLLED VARIABLE</b>		
N/A		
<b>4. MANIPOLATED VARIABLE</b>		
N/A		
<b>5. DISTURBANCES</b>		
N/A		
<b>5. MEASURING INSTRUMENT:</b>		
TERMOCOPPIA (TT-201)		
<b>6. MEASURED VARIABLE RANGE:</b>		
25 - 90°C		
<b>7. CONTROL TYPE</b>		
TYPE:	N/A	
ACTION:	N/A	
PARAMETERS:	k [%]: N/A	ti [s]: N/A      td [s]: N/A
<b>8. SET POINT</b>		
N/A		
<b>9. FINAL CONTROL ELEMENT:</b>		
-		
Fail Closed: <input type="checkbox"/> Fail Open: <input type="checkbox"/>		
<b>10. CONTROL LOOP JUSTIFICATION:</b>		
MONITORAGGIO DELLA TEMPERATURA DEL LIQUIDO DI ASSORBIMENTO IN USCITA DALLA COLONNA C-201		

<b>CONTROL SCHEME</b>		
ID Loop:	201	Plant: Produzione di acido solforico da fumi di combustione
Service:	Colonna di assorbimento	
Description:	Monitoraggio temperatura liquido di assorbimento	Section: 2
<b>1. LOOP ELEMENTS</b>		
TT-201: misuratore di temperatura a termocoppia TI-201: indicazione di temperatura visualizzata da software		
<b>2. MEASURED VARIABLE</b>		
TEMPERATURA LIQUIDO DI ASSORBIMENTO		
<b>3. CONTROLLED VARIABLE</b>		
N/A		
<b>4. MANIPOLATED VARIABLE</b>		
N/A		
<b>5. DISTURBANCES</b>		
N/A		
<b>5. MEASURING INSTRUMENT:</b>		
TERMOCOPPIA (TT-201)		
<b>6. MEASURED VARIABLE RANGE:</b>		
25 - 90°C		
<b>7. CONTROL TYPE</b>		
TYPE:	N/A	
ACTION:	N/A	
PARAMETERS:	k [%]: N/A	ti [s]: N/A      td [s]: N/A
<b>8. SET POINT</b>		
N/A		
<b>9. FINAL CONTROL ELEMENT:</b>		
-		
Fail Closed:	<input type="checkbox"/>	Fail Open: <input type="checkbox"/>
<b>10. CONTROL LOOP JUSTIFICATION:</b>		
MONITORAGGIO DELLA TEMPERATURA DEL LIQUIDO DI ASSORBIMENTO IN USCITA DALLA COLONNA C-201		