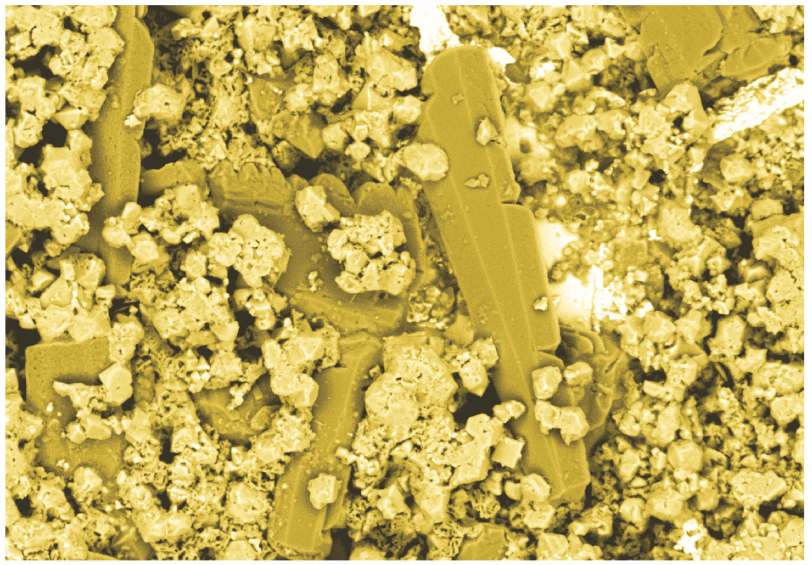
Università degli Studi di Udine

Tesi di Dottorato in

Scienze dell'Ingegneria Energetica ed Ambientale

Caratterizzazione ed ottimizzazione energetica di impianti per l'industria farmaceutica

Dott. Ing. Federico Olimpi



COMMISSIONE

Prof. Marco Bravi	Revisore
Prof. Franco Grisafi	Revisore
Prof. Berend Van Wachem	Commissario
Prof. Giuseppe Pascazio	Commissario
Prof. Cristian Marchioli	Commissario
Prof. Alfredo Soldati	Supervisore
Prof. Marina Campolo	Co-Supervisore
Prof. Alessandro Trovarelli	Coordinatore del Dottorato

Anno 2016/2017 - Ciclo XXVIII

Posta elettronica dell'autore: federico.olimpi@uniud.it

Indirizzo dell'autore:

Dipartimento Politecnico di Ingegneria e Architettura
Università degli Studi di Udine
Via delle Scienze, 206
33100 Udine – Italia
mobile. +39 366 9743435
web: `http://www.dpia.uniud.it`

Immagine di copertina: cristalli di NaCl (50 μm) e Na_2SO_4 (500 μm), prodotti da un processo di cristallizzazione, ingranditi al microscopio elettronico (400x).

Questo progetto di dottorato è stato finanziato da SPIN S.p.A., società del gruppo Bracco, in occasione del decimo anniversario della apertura dell'impianto produttivo. Il dottorato è inserito nell'ambito del "progettoDiventerò", un'iniziativa di Fondazione Bracco per promuovere l'inserimento dei giovani nel mondo del lavoro.

Udine, 02 Marzo 2016

Sommario

La gestione efficiente dell'energia ha assunto nel corso degli ultimi anni un ruolo di primo piano nelle politiche aziendali dei maggiori gruppi industriali. In particolare nel settore dell'industria di processo e trasformazione delle materie prime, la componente energetica rappresenta una delle voci di costo che maggiormente incidono sul bilancio aziendale, in molti casi alla pari del costo per il personale e seconda solo a quello per l'acquisto della materia prima [1]. Inoltre, una cattiva gestione energetica può comportare ulteriori costi ambientali e sociali di cui le aziende devono tenere conto. Nel campo dell'industria chimica farmaceutica in particolare, la produzione è fortemente influenzata dal costo della componente energia. Fondamentale risulta quindi la ricerca di tecnologie e strategie industriali che consentano di promuovere l'utilizzo efficiente ed efficace dell'energia nelle sue diverse forme.

In questo contesto, la SPIN S.p.A., società del gruppo Bracco, ha deciso di finanziare una borsa di dottorato per il corso in "Scienze dell'ingegneria energetica e ambientale", finalizzato ad avviare un progetto di ricerca dedicato all'ottimizzazione dei processi produttivi per la riduzione dell'impatto energetico. L'azienda produce un composto chimico (API *Active Pharmaceutical Ingredient*) destinato alla produzione di mezzi di contrasto per indagini radioscopiche. La produzione avviene principalmente all'interno di reattori *batch* agitati, riscaldati da vapore circolante in una serpentina esterna.

La principale materia prima utilizzata nel processo è lo iodio. Dato il suo costo elevato, il processo prevede una linea dedicata al recupero di questa materia prima dai residui di lavorazione. In questa fase si concentrano le maggiori criticità relative al consumo energetico. Il processo di recupero si realizza attraverso la concentrazione di una soluzione contenente sali di iodio ed altri sali meno solubili (NaCl e Na_2SO_4) che devono essere separati per cristallizzazione per permettere il recupero finale dello iodio.

In questo lavoro l'analisi energetica dell'impianto SPIN è stata affrontata partendo dai dati macroscopici di consumo energetico, analizzando sulla base della struttura aziendale e dei processi produttivi, il contributo al consumo delle diverse aree, delle diverse operazioni e delle singole apparecchiature. Si è partiti dall'analisi macroscopica dei consumi energetici, ovvero dalla lettura dei dati relativi alle forniture di energia elettrica e di vapore, che sono stati messi in relazione con quella che è la produzione industriale. Abbiamo quindi caratterizzato la gestione energetica aziendale e definito alcuni indici di prestazione (KPI *Key Performance Index*). L'analisi dei valori attuali di questi indicatori ha messo in luce le aree di maggiore criticità. La loro

traccia nel tempo fornirà una precisa indicazione dei progressi dell'azienda nel percorso di ottimizzazione della gestione ed utilizzo dell'energia.

L'analisi è quindi scesa nel dettaglio di come i consumi vengano ripartiti tra le diverse linee produttive fino ad attribuire alla singola utenza la relativa quota di consumo energetico, costruendo quelli che vengono definiti i modelli energetici di stabilimento. Questo processo ha permesso di individuare le aree di maggiore criticità e di formulare per queste alcune proposte di ottimizzazione energetica.

Tra le apparecchiature individuate come maggiormente energivore, particolare rilevanza assumono i due reattori di recupero dello iodio, data la loro incidenza sui costi aziendali. Questo dato, insieme con l'evidenza di alcune criticità impiantistiche legate al processo di cristallizzazione (segregazione dei cristalli al fondo dei reattori con conseguente formazione di depositi), ha evidenziato la necessità di uno studio più approfondito di questo processo. E' stato utilizzato un *software* di fluidodinamica computazionale per studiare il comportamento fluidodinamico e termico dei reattori di cristallizzazione che ha permesso di suggerire all'azienda alcune modifiche che hanno risolto i problemi riscontrati.

Nell'ultima fase del lavoro, lo studio del processo di cristallizzazione realizzato nei reattori di recupero dello iodio è stato ulteriormente raffinato attraverso la definizione di un modello matematico. Il modello descrive le fasi di concentrazione della soluzione contentente i residui della lavorazione dello iodio e di formazione di sali (NaCl) che devono essere rimossi in una successiva fase di centrifugazione prima del recupero dello iodio attraverso il filtraggio su membrana. Grazie a questo modello sono stati individuati una serie di parametri ottimali per la conduzione del processo che consentono di massimizzare la resa e l'efficienza di separazione della componente solida dalla soluzione residua.

Indice

1 Analisi energetica di stabilimento **1**
- 1.1 Metodologia di analisi . . . 2
- 1.2 Descrizione del processo produttivo . . . 5
- 1.3 Descrizione delle *utilities* di impianto e di processo . . . 8
- 1.4 Analisi dei consumi . . . 11
- 1.5 Elaborazione dei modelli energetici . . . 16
- 1.6 Interventi di risparmio energetico . . . 20
  - 1.6.1 Interventi realizzati . . . 23
  - 1.6.2 Ulteriori aree di possibile intervento . . . 33

2 Studio del processo di recupero dei sali di iodio **37**
- 2.1 Descrizione del processo . . . 37
- 2.2 Bilancio di massa ed energia . . . 38
- 2.3 Valutazione del coefficiente di scambio termico . . . 42
  - 2.3.1 Calcolo del valore teorico del coefficiente di scambio termico . . . 44

3 Modello numerico del mescolamento nel reattore batch **49**
- 3.1 Metodologia . . . 49
  - 3.1.1 Parametri adimensionali . . . 51
  - 3.1.2 Implementazione del modello . . . 52
- 3.2 Geometria del sistema . . . 54
- 3.3 Analisi dei risultati . . . 57

4 Modello della cristallizzazione **71**
- 4.1 Modello per la cristallizzazione *batch* . . . 74
- 4.2 Caratterizzazione dei cristalli . . . 79
- 4.3 Simulazioni e risultati . . . 84
  - 4.3.1 Ricostruzione della *crystal size distribution* . . . 87
- 4.4 Valutazione dell'effetto della modifica delle condizioni di processo 90
  - 4.4.1 Variazione del calore fornito . . . 91
  - 4.4.2 Variazione della durata di processo . . . 92
  - 4.4.3 Modulazione del calore a parità di durata del processo 93

5 Conclusioni **99**

Bibliografia **103**

A Modello di riferimento **111**

Elenco delle figure

1.1 Immagine aerea del sito Spin di Torviscosa 1
1.2 Esempio di struttura energetica aziendale 4
1.3 Planimetria generale dello stabilimento 6
1.4 Schema dei processi produttivi 6
1.5 Schema generale dei circuiti di vapore e condense 9
1.6 Schema delle torri evaporative 10
1.7 Peso percentuale dei costi per l'energia in relazione alla produzione 12
1.8 Andamento dei consumi di vapore in relazione alla produzione. I dati corrispondono a valori mensili. 13
1.9 Andamento dei consumi di energia elettrica in relazione alla produzione. I dati corrispondono a valori mensili. 14
1.10 Andamento dei consumi di acqua (industriale e potabile) in relazione alla produzione 15
1.11 Consumo di vapore in relazione alle temperature medie mensili 15
1.12 Consumo di elettricità in relazione alle temperature medie mensili 16
1.13 Ripartizione percentuale dei consumi elettrici per area. 21
1.14 Ripartizione percentuale dei consumi di vapore per area. 22
1.15 Principio di funzionamento dei misuratori di tipo Coriolis Apple *et al.*, 2003 [22]. 26
1.16 Analisi termografica del fondo del reattore e delle tubazioni. . 27
1.17 Portata di fluido in ingresso alla colonna T0225. 30
1.18 Volume di controllo serbatoio D4903. 30
1.19 Schema di flusso scambiatori di calore. 32
1.20 Potenza media ed istantanea disponibili alle condense con e senza preriscaldo. 32

2.1 Geometria del sistema e flussi di massa ed energia in ingresso ed uscita dal *batch*. 39
2.2 Peso del reattore R0930 nelle diverse fasi del processo. I tratti discendenti indicati dalle frecce corrispondo alle fasi di concentrazione. 41
2.3 Serie di resistenze alla trasmissione del calore. 43
2.4 Geometria della serpentina in corrispondenza del fondo del reattore. 44

3.1 Superfici dei volumi di controllo utilizzati per il calcolo dei flussi radiali e verticali movimentati dall'*impeller*. 52

3.2 Geometria delle pale dell'*impeller* nelle due configurazioni studiate. 54
3.3 Mesh di calcolo utilizzata per la modellizzazione fluidodinamica del reattore *batch*: configurazione iniziale (sinistra) e modificata (destra). 56
3.4 Vettori di velocità e linee di flusso su sezione verticale (ω = 66 rpm, configurazione originale dell'*impeller*). 59
3.5 Vettori di velocità e linee di flusso su sezione verticale (ω = 80 rpm, configurazione originale dell'*impeller*). 60
3.6 Vettori di velocità e linee di flusso su sezione verticale (ω = 100 rpm, configurazione originale dell'*impeller*). 61
3.7 Confronto delle linee di flusso tra configurazione originale (sinistra) e modificata (destra) dell'*impeller*. 62
3.8 Confronto dei flussi movimentati verso l'alto dalle due tipologie di *impeller*. *Impeller* originario a sinstra, *impeller* modificato a destra. 64
3.9 Distribuzione statistica delle componenti verticali di velocità, pesata secondo il volume, per la configurazione originaria di *impeller*. Le linee blu, rossa e gialla corrispondono a velocità di rotazione crescenti. 67
3.10 Distribuzione statistica cumulata delle componenti verticali di velocità, pesata secondo il volume, per la configurazione originaria di *impeller*. Le linee blu, rossa e gialla corrispondono a velocità di rotazione crescenti. 68
3.11 Complemento ad 1 della distribuzione statistica cumulata delle componenti verticali di velocità, pesata secondo il volume. 69
3.12 Confronto tra i profili mediati rispetto alla coordinata angolare della componente verticale di velocità. 70

4.1 Schema generale del processo di cristallizzazione 75
4.2 Fotografia di un campione di cristalli prelevato in uscita dalla centrifugazione 79
4.3 Campione A di cristalli al microscopio elettronico con ingrandimento di 80x e 100x. 80
4.4 Campione A di cristalli al microscopio elettronico con ingrandimento di 200x e 400x. 80
4.5 Campione A di cristalli al microscopio elettronico con ingrandimento di 800x. 81
4.6 Campione B di cristalli al microscopio elettronico con ingrandimento di 100x e 400x. 82
4.7 Campione B di cristalli al microscopio elettronico con ingrandimento di 800x. 82
4.8 Spettro di assorbimento EDX del campione di sali. In ascissa l'energia assorbita [keV], in ordinata il numero di raggi intercettati. 82

4.9 Mappa a colori dei diversi valori di assorbimento 83
4.10 Mappa EDX relativa all'ossigeno e al sodio 83
4.11 Mappa EDX relativa allo zolfo e al cloro 83
4.12 Variazione delle variabili di processo in funzione del tempo. . 86
4.13 Evoluzione nel tempo dei momenti della distribuzione dimensionale dei cristalli: m_0 = numero di cristalli, m_1/m_0 = dimensione media, m_2/m_0 = superficie media, m_3/m_0 = volume medio, m_4/m_0 = quarto momento normalizzato, m_4/m_3 = diametro medio pesato rispetto al volume. 87
4.14 Momento di secondo ordine della distribuzione normale in funzione dei parametri μ e σ. 88
4.15 Funzioni di interpolazione delle isocontorno relative alle superfici dei momenti di diverso ordine. Il punto di intersezione indica i valori di μ e σ caratteristici della CSD in esame. . . . 89
4.16 CSD dei cristalli riscostruita sulla base dei momenti calcolati con il modello matematico per la cristallizzazione. 89
4.17 CSD dei cristalli, riscostruite sulla base dei momenti calcolati con il modello matematico per la cristallizzazione, a diversi instanti temporali. 90
4.18 Massa, diametro medio, frazione liquida, numero di cristalli e densità della miscela a fine processo in funzione del vapore fornito. La durata del processo è pari a 700 minuti. 91
4.19 Diametro medio e frazione liquida a fine processo in funzione della durata del processo, a parità di energia fornita. La linea tratteggiata indica le reali condizioni di processo. 93
4.20 Energia fornita in funzione del tempo per il processo standard e quello a due stadi. 94
4.21 Diametro medio finale dei cristalli, pesato in base al volume, in relazione alla durata della prima fase (step1) e al calore fornito (f1). 95
4.22 Variabili di processo in funzione del tempo nel caso di cristallizzazione *batch* a due stadi. 96
4.23 Momenti della distribuzione dimensionale dei cristalli e stima del diametro medio per il processo *batch* a due stadi. 97
4.24 Confronto delle variabili di processo tra il caso standard e quello a due stadi. 98
4.25 Contronto tra le distribuzione dimensionali dei cristalli a fine processo per il caso standard e quello a due stadi. 98

A.1 Schema generale del cristallizzatore evaporativo 111
A.2 Andamento del diametro medio dei cristalli in funzione del tasso di crescita (sinistra) confrontato con i risultati in Agrawal *et al.*[54] (destra). 116

A.3 Andamento del diametro medio dei cristalli in funzione del tasso di nucleazione primaria (sinistra) confrontato con i risultati in Agrawal *et al.*[54] (destra). 116
A.4 Andamento del contenuto di cristalli in funzione del tasso di nucleazione secondaria (sinistra) confrontato con i risultati in Agrawal *et al.*[54] (destra). 117
A.5 Andamento della concentrazione di soluto in funzione del tasso di nucleazione secondaria (sinistra) confrontato con i risultati in Agrawal *et al.*[54] (destra). 117
A.6 Andamento del diametro medio dei cristalli in funzione del tasso di nucleazione secondaria (sinistra) confrontato con i risultati in Agrawal *et al.*[54] (destra). 118
A.7 Andamento contenuto di cristalli in funzione della temperatura (sinistra) confrontato con i risultati in Agrawal *et al.*[54] (destra). 118
A.8 Andamento della concentrazione di soluto in funzione della temperatura (sinistra) confrontato con i risultati in Agrawal *et al.*[54] (destra). 119
A.9 Andamento del diametro medio dei cristalli in funzione della temperatura (sinistra) confrontato con i risultati in Agrawal *et al.*[54] (destra). 119

Elenco delle tabelle

1.1 Classificazione delle apparecchiature di processo 7
1.2 Consumi annuali di energia elettrica e vapore e relativa incidenza percentuale sulle spese energetiche. 12
1.3 Estratto del modello energetico elettrico 17
1.4 Letture contatori relativi a sezioni di impianto 18
1.5 Misure di portata di vapore da strumenti installati 19
1.6 Estratto del modello energetico termico 19
1.7 Ripartizione dei consumi elettrici per area funzionale. 20
1.8 Ripartizione dei consumi di vapore per area funzionale. 21
1.9 Dati di funzionamento dei reattori monitorati. 27
1.10 Elenco delle apparecchiature utilizzate per preriscaldo. 29
1.11 Calcolo del risparmio ottenuto con l'installazione dei preriscaldi. 33
1.12 Calcolo dell'investimento per l'installazione di un *inverter* su compressore del circuito aria compressa. 36
1.13 Calcolo dell'investimento per l'installazione di un *inverter* su pompa da 160 kW del circuito acqua refrigerata. 36

2.1 Condizioni operative del reattore R0930. 40
2.2 Esempio di calcolo della portata teorica di vapore per alcuni cicli di lavoro. 41

3.1 Dimensioni caratteristiche del sistema di agitazione pre e post modifica. 56
3.2 Condizioni operative e relativi valori del numero di Reynolds. 57
3.3 Schema di discretizzazione per il calcolo del campo di flusso. . 58
3.4 Calcolo dei flussi di massa in direzione verticale [kg/s] su sezioni orizzontali a quota diversa [mm] e relative percentuale di errore. 63
3.5 Stima del tempo di mescolamento verticale dell'intero volume fluido. 63
3.6 Calcolo della portata di massa in direzione radiale e del relativo *discharge flow number*. 65
3.7 Calcolo della potenza assorbita e del *power number*. 65
3.8 Efficienza di pompaggio dell'agitatore. 66

4.1 Composizione e dimensione caratteristica dei campioni di sale 83
4.2 Dati di processo relativi alla cristallizzazione *batch* 84
4.3 Proprietà del cloruro di sodio e valori delle costanti di nucleazione e crescita secondo Asselberg [56]. 85

4.4 Valore dei parametri ottimali per la durata e l'energia fornita nel processo *batch* a due stadi 95

1

Analisi energetica di stabilimento

Il sito produttivo Spin, società appartenente al gruppo Bracco, sorge all'interno dell'area ex Snia di Torviscosa (Ud). Il sito è dedicato alla produzione di mezzi di contrasto per raggi X, settore nel quale il gruppo Bracco è *leader* a livello mondiale.

Figura 1.1: Immagine aerea del sito Spin di Torviscosa

Nello specifico la produzione consiste in un ingrediente farmaceutico attivo (API *Active Pharmaceutical Ingredient*) denominato Iomeprolo ed un prodotto intermedio (Iodoftal) destinato allo stabilimento di Cesano Maderno. Il sito lavora 350 giorni all'anno, con un orario di lavoro articolato su tre turni. I principali vettori energetici utilizzati dallo stabilimento sono l'energia elettrica ed il vapore, quest'ultimo utilizzato sia per il riscaldamento degli ambienti, sia per uso tecnologico. Entrambe le forniture sono garantite dalla centrale Edison. Il consumo annuo di energia elettrica si attesta attorno ai 210·000 MWh e quello di vapore attorno alle 110·000 tonnellate.

L'incidenza della componente energetica sul fatturato è del 4,5% e rappresenta quindi uno dei principali costi aziendali. Risulta pertanto strategico a livello aziendale identificare le aree di maggiore consumo e razionalizzare l'uso dell'energia presso il sito produttivo.

In questo contesto, la SPIN S.p.A., società del gruppo Bracco, *leader* nel campo della chimica farmaceutica, ha deciso di finanziare una borsa di dottorato per il corso in "Scienze dell'ingegneria energetica e ambientale", finalizzato ad avviare un progetto di ricerca dedicato all'ottimizzazione dei processi produttivi per la riduzione dell'impatto energetico. L'azienda pro-

duce un composto chimico (API *Active Pharmaceutical Ingredient*) destinato alla produzione di mezzi di contrasto per indagini radioscopiche. La produzione avviene principalmente all'interno di reattori *batch* agitati, riscaldati da vapore circolante in una serpentina esterna.

1.1 Metodologia di analisi

Nel corso degli ultimi anni, la crescente incidenza della componente energia sul bilancio delle aziende ha messo in luce la necessità di dotarsi di un sistema di gestione che permetta di monitorare nel dettaglio i consumi dell'azienda in un'ottica di contenimento dei costi e miglioramento delle prestazioni energetiche.

Anche le politiche nazionali ed europee si stanno muovendo in questa direzione, considerata una delle strade più efficaci per ridurre le emissioni di gas serra ed altri inquinanti e per promuovere la sicurezza delle forniture di energia. L'Unione Europea ha infatti previsto per il 2020 una riduzione del 20% di energia primaria rispetto alle attuali previsioni di consumo [2].

Il Decreto Legislativo 102/2014 [3] e allegati, in recepimento della Direttiva Europea 27/2012 [4], ha introdotto l'obbligo, per le grandi aziende e per le aziende definite energivore, della realizzazione di un *audit* energetico e dell'invio dei dati raccolti all'Enea[1] entro il 5/12/2015. Nel decreto si definiscono grandi aziende le realtà industriali con fatturato superiore a 50M€/anno o totale a bilancio superiore a 43M€/anno e un numero di dipendenti superiore a 250, mentre per aziende energivore si intendono quelle con consumo superiore a 2,4 GWh/anno e rapporto tra costo dell'energia e fatturato superiore al 3%. La Spin, rientrando nei parametri imposti dal decreto, è obbligata per legge alla realizzazione dell'*audit* energetico e questo, nelle intenzioni dell'azienda sarà lo spunto iniziale per implementare un più ampio sistema di gestione dell'energia.

Lo standard di riferimento per la realizzazione di un sistema di gestione è la norma UNI CEI EN ISO 50001 [5] che fornisce una precisa metodologia per monitorare i consumi di un'azienda, identificare le aree di maggiore criticità e stabilire dei piani di intervento. Secondo questa norma, l'analisi delle prestazioni energetiche passa in primo luogo dalla misurazione dei consumi e dalla definizione di una serie di indicatori di prestazione, quali per esempio il consumo di energia per tonnellata di prodotto o per unità prodotta. A partire da questo monitoraggio vengono identificate le aree a maggior utilizzo di energia, con lo scopo di definire ambiti prioritari di intervento nel processo di riduzione dei consumi. Si stabiliscono gli interventi da realizzare, attribuendo loro una priorità legata all'incidenza e al tempo di ritorno dell'investimento.

La norma consente quindi di applicare procedure e definire obbiettivi per attuare un processo di ottimizzazione dei consumi strategico. Fino a

[1] Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

pochi anni fa infatti, gli interventi di efficienza energetica venivano messi in atto solo a fronte di modifiche di impianto o di nuovi investimenti, senza avere in mente una strategia finalizzata alla gestione efficiente dell'energia a livello di sito produttivo. Da allora numerosi passi sono stati fatti verso la definizione di modelli di gestione che consentano di ottenere e mantenere nel tempo risparmi significativi (Van Gorp [6]).

Elementi chiave nello sviluppo di un sistema di gestione dell'energia (EnMS - *Energy Management System*), sono gli indicatori di prestazione [7]. La quantità di dati da raccogliere per fotografare il profilo di consumo energetico di un sito industriale è tale da richiedere la definizione di una serie di indicatori aggregati che descrivano in modo sintetico le *performance* energetiche dell'azienda. Questi indicatori, noti come *Key Performance Indicators* (KPIs) devono essere utilizzati per tracciare l'andamento aziendale dei consumi energetici per stabilire il successo o meno di un progetto di risparmio energetico (Van Gorp [8]). Il primo passo per la costruzione di questi indicatori risiede nella raccolta di tutti i dati dalle diverse sorgenti disponibili:

1. fatture di acquisto dell'energia o dati dettagliati forniti dal gestore della rete (per esempio, i profili di carico nel caso dell'energia elettrica);

2. strumenti di misura, installati per monitorare specifiche utenze;

3. contatori generali (installati sulle linee principali);

4. sistemi di automazione che registrano una serie di parametri di impianto (temperature, portate, ecc...);

5. dati meteorologici.

Il passo successivo alla raccolta dati è la definizione di un modello [8] che metta in relazione i consumi con quelli che vengono definiti *primary driver*, ovvero i fattori che determinano in modo diretto i consumi stessi. Nel caso del riscaldamento degli edifici per esempio, il fattore che determina in modo diretto il consumo di energia è la temperatura esterna; nelle realtà industriali, questi parametri sono generalmente i prodotti (numero di pezzi o quantità prodotte). Il rapporto tra dati di consumo e *driver* primari definisce quelli che sono i KPI energetici dell'azienda. Secondo Van Gorp [6], la costruzione di questo modello deve passare attraverso i seguenti passi:

1. definizione di un periodo di riferimento rispetto al quale esprimere sia i dati di consumo energetico che i *driver*. La scelta di questo intervallo è fondamentale e deve tener conto della variabilità dei dati monitorati. Per esempio, nel caso del riscaldamento degli edifici, anche industriali, ci si riferisce generalmente all'intero anno solare per tener conto della variabilità stagionale delle temperature;

2. implementazione e verifica di un modello base che metta in luce la relazione tra i consumi energetici ed i driver primari nell'intervallo di tempo stabilito. Questi modelli vengono solitamente costruiti riportando in grafico i dati registrati e applicando ad essi un'analisi di regressione per stabilire l'eventuale relazione tra di essi;

3. definizione di obiettivi attraverso la definizione di valori di riferimento per i KPI.

Studi recenti [9] mettono in luce alcune criticità nella applicazione dell'ISO 50001, derivanti in particolare dalla mancanza di conoscenza dei processi dal punto di vista energetico, dalla scarsa disponibilità di misure in campo e dalle carenze di *know-how*, spesso legato esclusivamente a singoli processi o apparecchiature. Tuttavia esistono modelli avanzati di gestione [10] che integrano gli *standard* definiti dall'ISO 50001 con quella che viene definita *Capability Maturity Model Integration* (CMMI), un approccio sistematico al miglioramento continuo, generalmente applicato alla gestione aziendale.

L'approccio adottato nel corso di questo lavoro per implementare l'analisi energetica di stabilimento riprende le linee guida stabilite dalla norma [5]. Questa scelta è stata dettata dal basso livello di maturità dell'azienda nel trattare in modo strutturato il tema dell'energia.

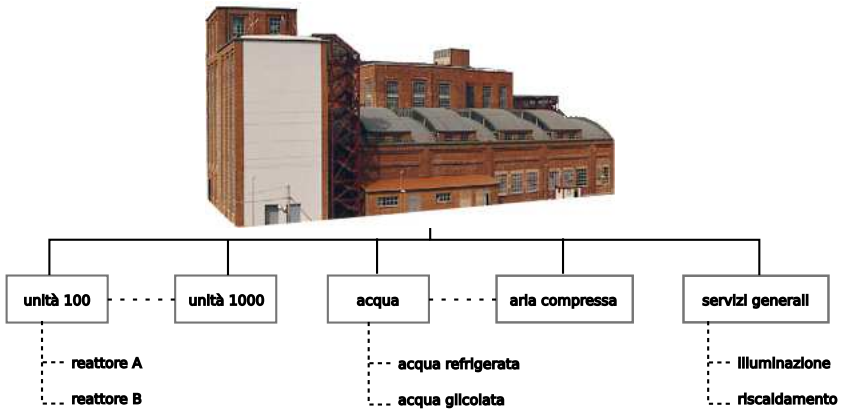


Figura 1.2: Esempio di struttura energetica aziendale

Gli strumenti di analisi sono stati quindi mutuati dal D.Lgs 102/2014, dai successivi chiarimenti in materia di diagnosi energetica [11] emanati dal Ministero per lo Sviluppo Economico e dalla guida operativa rilasciata dall'Enea [12]. Quest'ultimo documento in particolare ha costituito la base sulla quale è stata costruita l'analisi energetica di seguito proposta. Questo documento focalizza in primo luogo l'attenzione sulla ricostruzione di quella che viene definita la "struttura energetica aziendale", ovvero la definizione delle aree di consumo che consenta di avere un quadro generale dell'uso

dell'energia. A tal proposito, vengono distinte le aree legate in senso stretto alla produzione di un bene o servizio da quelli che si definiscono invece servizi ausiliari (attività asservite a quelle principali) e generali. Il dettaglio di definizione di queste aree è legato al peso che queste hanno sul consumo energetico globale; secondo la guida Enea, l'analisi di dettaglio si ferma quando il peso dell'area funzionale è inferiore al 5% del totale di sito.

In figura 1.2 è riportato un esempio di struttura energetica aziendale, applicabile anche al caso Spin. L'azienda è suddivisa in aree funzionali, ognuna delle quali comprende più reparti/sottoaree che assolvono funzioni specifiche come la produzione di un prodotto, la realizzazione di un servizio ausiliario, la gestione di *utilities*. Per ognuna delle aree vengono quindi monitorati i consumi energetici, suddivisi per vettore energetico (energia elettrica, vapore, combustibili, ecc...) attraverso i dati disponibili ai vari contatori installati, oppure, ove questi non siano presenti, per mezzo di strumenti di misura dedicati. Qualora nemmeno la misura in campo attraverso strumenti portatili fosse possibile, si procederà a stimare i dati mancanti a partire dalla documentazione tecnica degli impianti (potenze installate, ecc...).

Una volta raccolti i dati, si procede alla creazione degli inventari energetici ovvero alla ripartizione dei consumi prima alle singole utenze e successivamente alla loro aggregazione rispetto alle aree individuate in precedenza. Questi inventari verranno successivamente validati confrontandoli con i consumi generali di sito. In questo modo è possibile identificare le aree di efficienza energetica e focalizzare gli interventi su quelle a maggior spreco di energia. La fotografia dello stato attuale è il prerequisito per l'identificazione di una serie di interventi attraverso la cui implementazione sarà possibile minimizzare gli sprechi di energia.

1.2 Descrizione del processo produttivo

Il processo produttivo realizzato presso Spin consiste in una serie di trasformazioni chimico-fisiche condotte principalmente in reattori *batch* agitati. In figura 1.3 è riportata la planimetria dell'impianto. Il ciclo produttivo si sviluppa interamente nell'area di produzione (evidenziata in verde) costituita da un edificio principale e da due torri dedicate a specifiche lavorazioni. Annesso a quest'area è posto il magazzino dei prodotti finiti nel quale sono stoccati a temperatura controllata i fusti di Iomeprolo e Iodoftal in attesa di spedizione. All'esterno della produzione si trovano la struttura di processo dedicata al recupero e stoccaggio dei solventi, l'officina meccanica e gli uffici dell'area tecnica. Due palazzine separate dal resto dell'impianto (in grigio) sono dedicate agli uffici direzionali e al laboratorio ricerche e controlli nel quale vengono analizzati i prodotti finiti e vari intermedi di lavorazione. Le torri evaporative infine, collocate all'esterno dell'area di produzione, raccolgono acque e condense provenienti dal processo principale e ne abbattono il carico termico residuo.

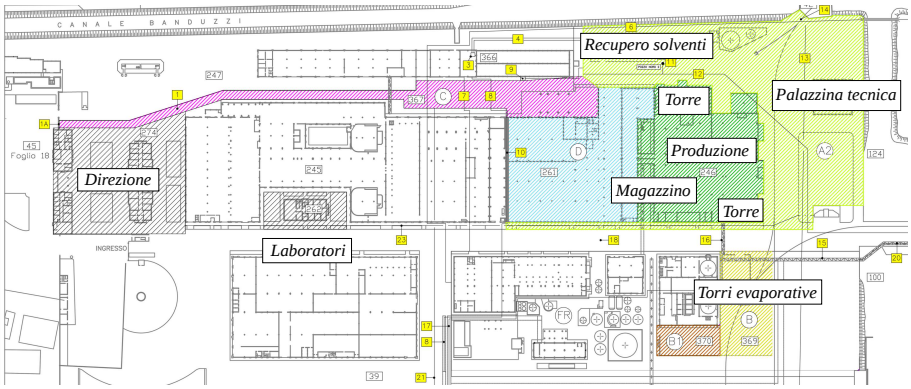


Figura 1.3: Planimetria generale dello stabilimento

All'interno dell'area produttiva (schematizzata in figura 1.4) si distinguono due differenti linee di prodotto: la principale porta alla realizzazione dello Iomeprolo e la secondaria è dedicata alla produzione di Iodoftal. A margine di queste due linee si realizza quello che viene definito Iomeprolo ALT (alternativo), derivante dalla lavorazione degli scarti delle vari fasi di realizzazione dello Iomeprolo.

A lato del processo produttivo principale esistono una serie di processi secondari come il trattamento dei solventi e la lavorazione dei residui dello iodio, materia prima il cui costo elevato ha richiesto l'installazione di un sistema di recupero dedicato.

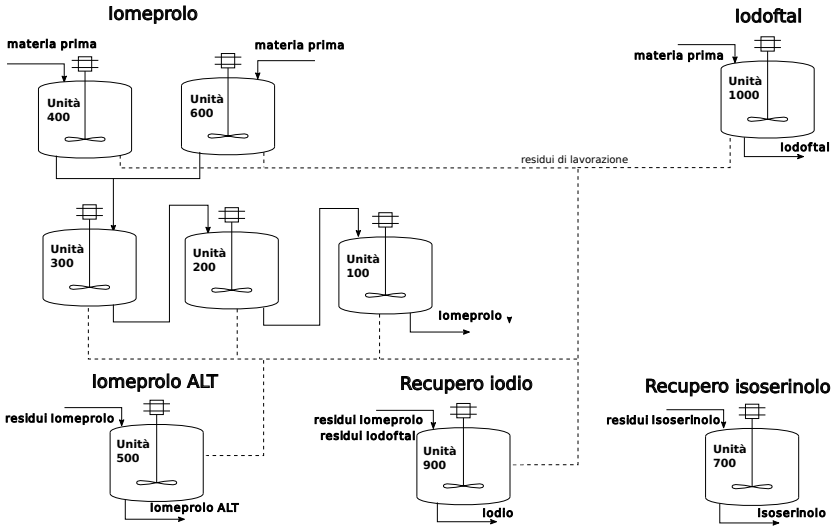


Figura 1.4: Schema dei processi produttivi

Seguendo la classificazione usata all'interno dello stabilimento Spin, il ciclo produttivo si sviluppa nelle seguenti unità:

1. unità 400: produzione idroammide (reagente utilizzato nella produzione di Lodomiso);
2. unità 600: produzione clormetammide (reagente utilizzato nella produzione di Lodomiso);
3. unità 300: produzione Lodomiso (intermedio ottenuto come solido in sospensione e successivamente filtrato per mezzo di un filtro a nastro);
4. unità 200: produzione Iomeprolo (serie di reazioni batch, concentrazioni e passaggi su colonne a scambio ionico che trasformano l'intermedio definito Lodomiso in Iomeprolo);
5. unità 100: trattamento finale Iomeprolo (cristallizzazione);
6. unità 500: produzione Iomeprolo ALT (prodotto alternativo allo Iomeprolo derivante dalla concentrazione e purificazione degli scarti delle lavorazioni principali);
7. unità 700: recupero isoserinolo, solvente utilizzato in alcune fasi del processo;
8. unità 900: recupero iodio; dato l'elevato costo dello iodio i residui di lavorazione di Iomeprolo e Iodoftal vengono trattati con soda e concentrati per recuperare lo iodio presente;
9. unità 1000: produzione Iodoftal.

Nel seguito della trattazione faremo riferimento ad alcune sigle ricorrenti per identificare i diversi componenti dell'impianto e la relativa unità alla quale appartengono. Ogni macchinario viene infatti indicato con codice identificativo (TAG) costituito da una lettera maiuscola (che ne specifica la tipologia) seguita da un numero a quattro cifre che riporta l'unità alla quale appartiene. Facendo riferimento a questa codifica, l'apparecchiatura indicata con la sigla R0930 è quindi un reattore (R) appartenente all'unità 900. Nella tabella seguente si riporta il dettaglio della classificazione utilizzata.

AH	D	E	F	M	P
Ventilatore	Serbatoio	Scambiatore	Filtro	Motore	Pompa
R	S	T	X	Y	
Reattore	Centrifuga	Colonna	Package	Forno	

Tabella 1.1: Classificazione delle apparecchiature di processo

1.3 Descrizione delle *utilities* di impianto e di processo

In impianto sono installati una serie di servizi ausiliari (*utilities*) a supporto del processo produttivo condivisi con tutti gli altri edifici dello stabilimento. Questi servizi comprendono:

1. circuito del vapore: il vapore è uno dei principali vettori energetici dello stabilimento, utilizzato sia per scopi tecnologici che per riscaldamento invernale. In produzione viene impiegato nelle serpentine dei reattori e in una serie di scambiatori di calore vapore/liquido per riscaldare le soluzioni;

2. circuito delle condense e torri evaporative: integrato con il circuito del vapore, raccoglie le acque derivanti dal processo di condensazione. Queste vengono in parte riutilizzate e successivamente convogliate alle torri evaporative per abbassarne la temperatura ed essere così reintegrate nel sistema;

3. circuito delle acque (di torre, refrigerata, glicolata, ecc...): il circuito, integrato con quello delle condense, approvvigiona l'intero stabilimento servendo a scopi diversi. Le acque sono infatti utilizzate sia per raffreddamento che per scopi tecnologici, dopo opportuni trattamenti;

4. circuito dell'aria compressa;

5. rete di distribuzione dell'energia elettrica.

Circuito del vapore e delle condense

Il vapore è uno dei principali vettori energetici di stabilimento, utilizzato sia in produzione che per il riscaldamento degli ambienti. Il vapore saturo è fornito dalla vicina centrale Edison, attraverso una linea in ingresso di diametro nominale DN350, ad una pressione di 5,5 barg (bar *gauge*), con una portata media di 12 tonnellate/ora. Viene utilizzato principalmente nelle camicie di riscaldamento dei reattori, nelle colonne di distillazione e in una serie di scambiatori di calore vapore/acqua. Il riscaldamento delle soluzioni di processo avviene infatti attraverso la cessione di calore dal vapore alle pareti delle diverse apparecchiature. Il vapore non entra in contatto diretto con i prodotti ma condensa all'esterno dei macchinari e viene raccolto come acqua allo stato liquido (condensa a pressione ambientale) dotata di un valore energetico residuo ai fini dello scambio termico. Pur non entrando mai in contatto diretto con il prodotto, le condense non vengono restituite alla centrale Edison in quanto non è possibile garantire lo standard di purezza richiesto dalla stessa per immetterle nuovamente nel proprio ciclo produttivo. Per questo motivo vengono raccolte in un serbatoio interno (D4903), dal

quale vengono in parte utilizzate per essere impiegate in circuiti di preriscaldamento (già installati) ed in parte inviate ad una serie di torri evaporative che ne abbattono il carico termico residuo e ne consentono l'utilizzo come acqua di processo.

In figura 1.5 è schematizzato il circuito del vapore (unità 4800) e delle condense (unità 4900); da questo schema è quindi possibile tracciare il loro flusso. La generica utenza R-XXXX, in questo caso un reattore di produzione equipaggiato con una serpentina esterna, sfrutta il contenuto entalpico del vapore per riscaldare la soluzione al suo interno. Il vapore condensa quindi sulle pareti interne della serpentina e viene raccolto e collettato al serbatoio D4903. Da qui, circa il 50% delle condense viene inviato direttamente alle torri evaporative mentre la restante parte viene utilizzata per preriscaldare alcune soluzioni.

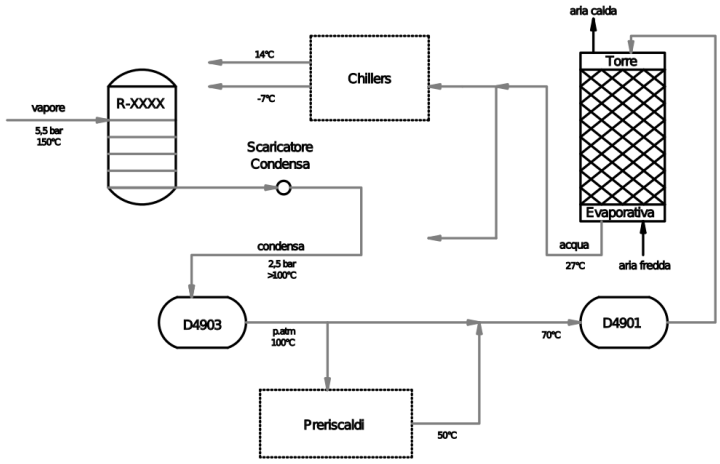


Figura 1.5: Schema generale dei circuiti di vapore e condense

L'apparecchiatura di preriscaldo tipica è uno scambiatore di calore liquido/liquido installato sulla linea di ingresso di un reattore. Qui le condense cedono il proprio calore residuo alla soluzione in ingresso al reattore, riducendo di fatto la quantità di vapore che servirà a scaldare la soluzione stessa. Anche queste condense, una volte recuperato il calore residuo, vengono inviate alle torri evaporative.

Circuito delle acque

Il circuito delle acque è alimentato in primo luogo dalle condense derivanti dall'utilizzo del vapore. All'esterno dello stabilimento sono installate 5 torri evaporative con potenzialità termica unitaria pari a 3,5 MW (17,5 MW

complessivi), ognuna delle quali è equipaggiata da 2 ventilatori da 15 kW cadauno. Tali torri vengono infatti utilizzate per raffreddare le condense e le acque derivanti dalle utenze di processo. Alcune lavorazioni richiedono infatti un abbassamento della temperatura (per esempio nel caso di reazioni esotermiche) e questo si ottiene facendo circolare nelle camicie dei reattori dell'acqua a temperature più o meno basse. Queste acque di raffreddamento acquistano quindi un carico termico che, alla pari di quello contenuto nelle condense, deve essere dissipato prima di poterle riutilizzare o scaricare in fognatura. Condense ed acque di processo entrano nelle torri evaporative a circa 80°C e ne escono ad una temperatura di circa 25°C.

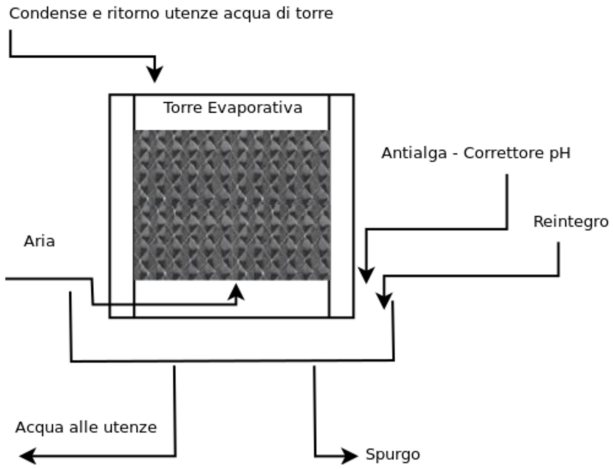


Figura 1.6: Schema delle torri evaporative

Le torri sono riempite da materiale impaccato che massimizza l'area di scambio tra liquido ed aria. I ventilatori fanno fluire l'aria dal basso verso l'alto mentre le condense vengono introdotte dall'alto e raccolte in una vasca al fondo (figura 1.6). Uno spurgo consente di eliminare i sali in eccesso che vengono concentrati per evaporazione di una parte dell'acqua mentre il reintegro viene fatto con acqua di pozzo. L'acqua così ottenuta è rimandata all'impianto ed utilizzata nel processo produttivo, in parte così come esce dalle torri (acqua di torre) e in parte dopo essere stata ulteriormente raffreddata attraverso dei gruppi frigoriferi (unità 4700).

Il servizio acqua refrigerata (unità 4600), utilizzata sia per utenze di condizionamento sia per utenze tecnologiche, è garantito da due gruppi frigo TRANE CVGE 80 con potenzialità frigorifera unitaria pari a 3.800 kW (7.600 kW totali) ed una potenza elettrica nominale pari a 785 kW cadauno (1·570 kW totali). L'acqua refrigerata viene prodotta a 7°C con un salto pari a 6,45°C (nominali). Le utenze che utilizzano l'acqua refrigerata sono sia di processo che di servizio (unità di trattamento aria o UTA). Per quanto riguarda la palazzina uffici, l'officina ed i laboratori, il servizio di

condizionamento, che deve garantire il mantenimento della climatizzazione durante tutto l'anno, viene assicurato da gruppi frigoriferi autonomi (palazzina: RHOSS CWA/E 70, 82 kW frigoriferi, 30 kW elettrici; laboratori: RHOSS CWA/EX 153, 177,91 kW frigoriferi, 60,84 kW elettrici).

Il servizio di acqua glicolata (unità 4400), destinata al solo uso tecnologico, è garantito da due compressori CTM (HALL SCREW) HS 2018 con potenzialità frigorifera totale pari a 250 kW (500 kW totali) ed una potenza elettrica nominale pari a 90,75 kW (181,5 kW totali). L'acqua glicolata viene prodotta a -15°C con un salto pari a 3,6°C (nominali) utilizzando in ingresso l'acqua refrigerata. Spin produce inoltre acqua demineralizzata (unità 3400) e acqua di qualità (unità 3200), utilizzate direttamente nel prodotto farmaceutico, partendo da acqua di pozzo che viene trattata in colonne anioniche e cationiche e successivamente su membrane ad osmosi inversa.

Circuito aria compressa

Il servizio aria compressa (unità 3700) è assicurato da 2 compressori aria ATLAS COPCO che singolarmente erogano 196 l/s (392 l/s totale) con una potenza elettrica pari a 75 kW (150 kW totali). Mediante un essiccatore viene garantita la produzione di aria compressa deumidificata. La rete dell'aria compressa funziona a 0,7 MPa (7 bar). Presso il laboratorio è installato un piccolo compressore aria dedicato agli utilizzatori di laboratorio.

Rete di distribuzione dell'energia elettrica

La distribuzione elettrica è in bassa tensione. L'adiacente centrale elettrica Edison alimenta la cabina di trasformazione MT/BT (media tensione/bassa tensione) di Spin dalla quale partono le linee di distribuzione in bassa tensione. All'interno della cabina sono installati due trasformatori ad olio da 3,15 MVA ciascuno. Presso alcune utenze sono installati degli UPS (*Uninterruptible Power Supply*) mentre all'interno del laboratorio di analisi è installato un trasformatore dedicato media/bassa tensione da 400 kVA.

1.4 Analisi dei consumi

L'attività di analisi dei consumi energetici di stabilimento è stata condotta secondo quanto previsto dalle linee guida dell'ISO 50001 [5] e del decreto legislativo 102/2014 [3], a partire da una serie di sopralluoghi sugli impianti, consultando la documentazione tecnica delle apparecchiature ed intervistando il personale addetto alle stesse. Sono state così censite 14852 utenze elettriche e 112 utenze termiche, successivamente analizzate attraverso una serie di campagne di misura sul campo ed indagini termografiche. Sono state coinvolte circa 35 persone tra dirigenti, responsabili di area e tecnici

di settore, oltre a 7 *auditor* esterni, per un totale di circa 750 ore/uomo, escludendo l'elaborazione dei risultati.

Come indicato nelle linee guida, l'analisi dei consumi di stabilimento è partita dalla lettura delle bollette di fornitura dell'energia elettrica e del vapore, dalle quali sono stati ricavati il consumo annuo ed il costo medio del singolo vettore energetico. La tabella 1.2 riporta i dati per gli anni 2013 e 2014. Già da questa tabella si evince come la componente che maggiormente incide sul costo dell'energia è il vapore tecnologico, che rappresenta una quota compresa tra il 60% ed il 70% di tutti i consumi.

	2013		2014	
	Elettricità	Vapore	Elettricità	Vapore
Consumo annuo	20.897 MWh	101.925 ton	21.501 MWh	111.404 ton
Costo annuo %	33,97%	66,03%	28,94%	71,06%

Tabella 1.2: Consumi annuali di energia elettrica e vapore e relativa incidenza percentuale sulle spese energetiche.

Negli ultimi anni si è verificato un costante aumento dei consumi sia di energia elettrica che di vapore. Il costo dell'energia elettrica è tuttavia sceso mentre quello del vapore si è mantenuto pressoché costante.

La sempre più marcata incidenza percentuale dei costi del vapore sulla spesa energetica dell'azienda (figura 1.7) ha portando ad ipotizzare soluzioni alternative all'acquisto diretto del vettore, quale per esempio l'autoproduzione.

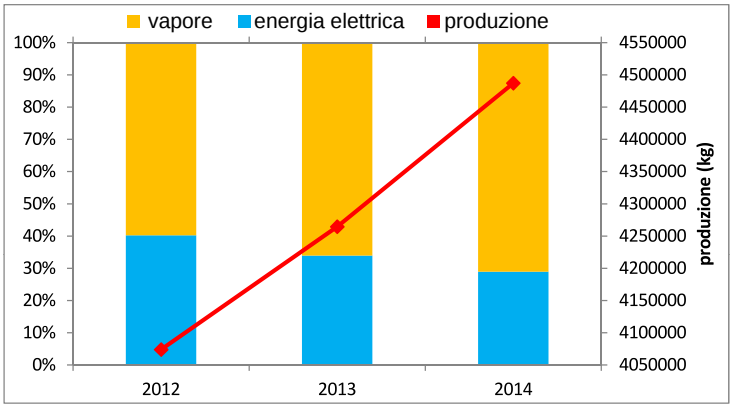


Figura 1.7: Peso percentuale dei costi per l'energia in relazione alla produzione

L'aumento dei consumi energetici registrato negli ultimi anni trova riscontro nell'andamento della produzione aziendale (figura 1.7), anch'essa costantemente in crescita nello stesso periodo.

La ricostruzione di un modello di consumo si basa sulla definizione di alcuni indici (KPI) che descrivono in maniera sintetica l'andamento del consumo energetico aziendale. Uno degli indici utilizzati per valutare le *performance* energetiche dell'azienda è il consumo di energia in relazione ai quantitativi prodotti:

$$KPI = \frac{kWh}{tonnellata\ prodotto} \tag{1.1}$$

$$KPI = \frac{tonnellata\ vapore}{tonnellata\ prodotto} \tag{1.2}$$

La scelta dell'intervallo temporale sul quale calcolare questi indici è critica. Nel nostro caso si è scelto il mese come periodo di riferimento, per poter analizzare la variabilità dei consumi dovuta alla stagionalità. Dall'analisi dei dati realtivi gli ultimi tre anni si è potuto notare come esista una buona correlazione tra i consumi di vapore e di energia elettrica e i quantitativi prodotti. Bisogna tuttavia osservare che anche nei periodi di minore produzione, nello specifico nel mese di agosto quando l'impianto è fermo per due settimane (punti a sinistra nel grafico di figura 1.8 e 1.9), il consumo di energia, soprattutto elettrica, rimanga comunque elevato.

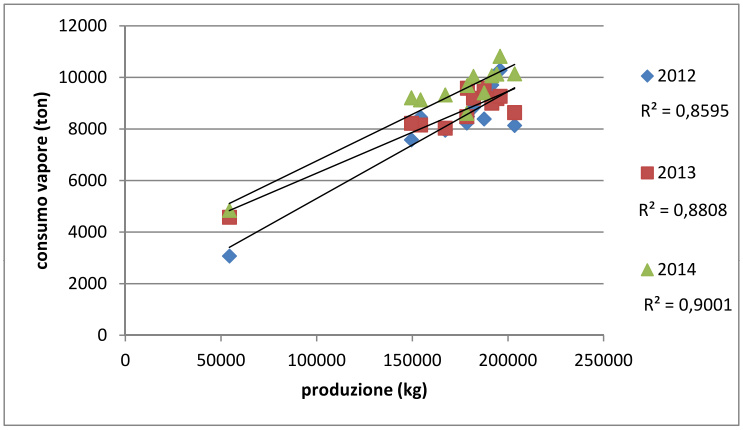


Figura 1.8: Andamento dei consumi di vapore in relazione alla produzione. I dati corrispondono a valori mensili.

Questo fatto è spiegabile con la costante richiesta di energia da parte dei servizi ausiliari che rimangono in funzione anche quando l'impianto non lavora. Per esempio, il circuito delle acque opera anche ad impianto fermo

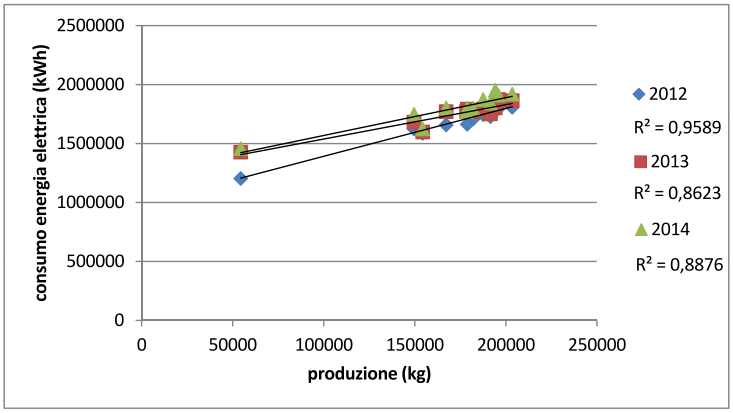


Figura 1.9: Andamento dei consumi di energia elettrica in relazione alla produzione. I dati corrispondono a valori mensili.

per stabilizzare la temperatura delle stesse e mantenere un costante ricircolo che eviti la formazione di microorganismi.

Questa analisi preliminare permette di individuare un'area sulla quale intervenire con misure di ottimizzazione per ottenere una riduzione dei consumi. Il basso indice di correlazione tra la produzione e il consumo di acqua (figura 1.10) evidenzia come quest'ultimo sia fortemente slegato dalla produttività. In una situazione ideale, ad un incremento della produzione dovrebbe corrispondere un aumento del vapore utilizzato e di conseguenza dell'acqua che evapora in torre durante il raffreddamento delle condense. Da qui la necessità di un maggiore reintegro con acqua di pozzo per far fronte alle esigenze idriche. Poiché questo non avviene, risulta necessario investigare più a fondo sull'utilizzo delle acque. Nel corso di una serie di sopralluoghi in impianto sono stati identificati punti di scarico a fogna che operano in continuo. Pur non incidendo molto singolarmente, questi scarichi, nel loro complesso, possono in parte spiegare l'anomalia identificata.

La necessità di spurgare parte delle acque di torre per abbattere la concentrazione di sali che si forma a seguito dell'evaporazione rende inevitabile un certo livello di inefficienza nella gestione dei consumi idrici.

Il secondo parametro chiave per la modellizzazione energetica dell'impianto è il rapporto tra i consumi per il riscaldamento ed il condizionamento degli ambienti e l'andamento delle temperature esterne. Questi due parametri sono strettamente correlati tra di loro: nel caso di Spin che utilizza il vapore anche per il riscaldamento degli ambienti, ci si aspetta che i consumi relativi a questo vettore diminuiscano nei mesi più caldi dell'anno. Analizzando i dati mensili degli ultimi anni (figura 1.11), si nota come esista una certa stagionalità nel consumo del vapore ma questa non è così accentuata come ci si potrebbe aspettare. Anche nei mesi in cui la temperatura media è

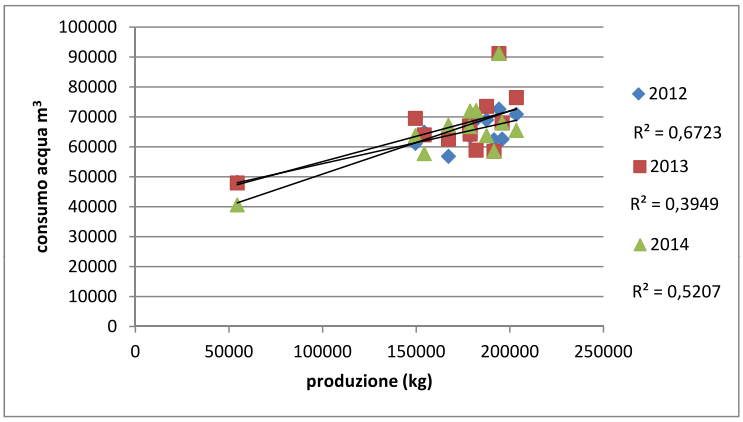


Figura 1.10: Andamento dei consumi di acqua (industriale e potabile) in relazione alla produzione

elevata infatti, il consumo di vapore rimane in linea con i mesi più freddi, eccezion fatta per agosto, dove però come già sottolineato la produzione si ferma per due settimane e viene quindi a mancare il contributo dovuto all'utilizzo tecnologico. I dati di temperatura utilizzati si riferiscono alla stazione meteorologica di Cervignano del Friuli (Ud), distante 5 km dal sito produttivo[2].

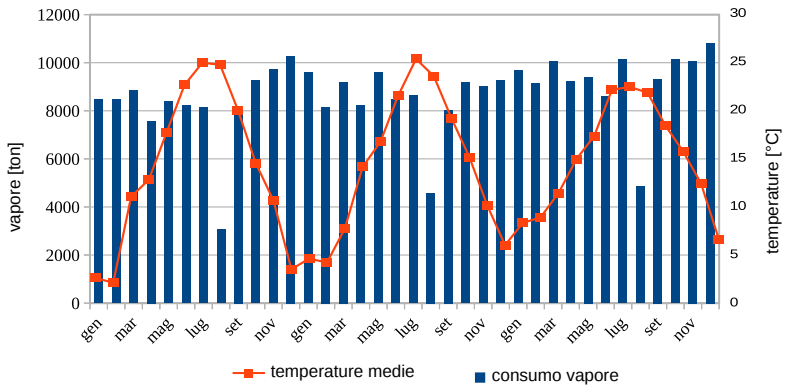


Figura 1.11: Consumo di vapore in relazione alle temperature medie mensili

L'analisi di questo indicatore evidenzia quindi una seconda area di attenzione dato che gli impianti HVAC (*Heating, Ventilating and Air Conditioning*)

[2]Dati Osmer F.V.G. [13]

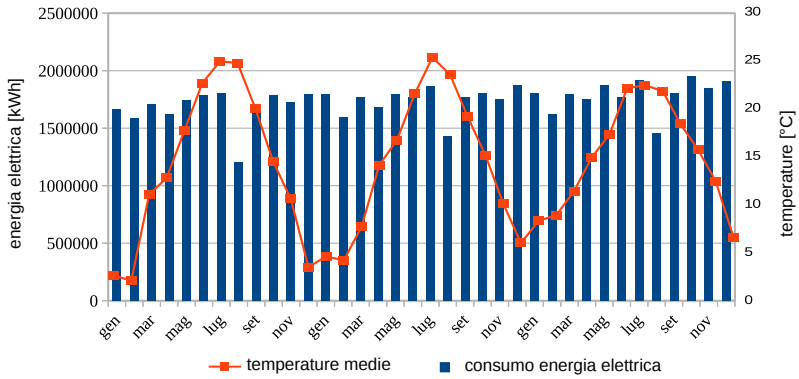


Figura 1.12: Consumo di elettricità in relazione alle temperature medie mensili

sembrano lavorare eccessivamente durante i mesi caldi. Una prima indagine sul campo ha già permesso di individuare alcune inefficienze del sistema di climatizzazione, dovute alla gestione non automatizzata degli impianti.

In figura 1.12 è riportata la variazione della domanda di energia elettrica rilevata su base mensile, elevata anche quando non c'è produzione. Questo è legato ai servizi ausiliari, come i circuiti delle acque, che devono funzionare anche ad impianto spento per evitare la formazione di agenti patogeni.

1.5 Elaborazione dei modelli energetici

L'analisi fin qui proposta ha consentito un inquadramento macroscopico delle *performance* aziendali in tema di utilizzo dell'energia. La costruzione dei modelli energetici permette di spingere l'analisi ad un maggiore grado di dettaglio, attribuendo alle singole utenze la relativa quota di consumo. La quota di consumo è stata calcolata come prodotto della potenza assorbita per le ore di funzionamento. I dati necessari a questo tipo di analisi sono stati ricavati da misure dirette in campo, ove possibile. In tutti gli altri casi sono stati utilizzati i dati di progetto delle apparecchiature, quali per esempio le potenze installate. Sono stati quindi raccolti i dati relativi alle potenzialità delle utenze termiche (sia di processo che di servizio) e i dati relativi alle potenzialità frigorifere delle batterie di scambio per il condizionamento invernale/estivo.

Per quanto riguarda le ore di funzionamento si è fatto riferimento al sistema di monitoraggio utilizzato in produzione; in assenza di questo dato sono stati intervistati gli addetti che operano quotidianamente sui macchinari.

I valori di assorbimento delle principali utenze elettriche sono stati misurati mediante lettura degli amperometri di quadro e mediante letture in campo con pinza amperometrica. In base a questi dati è stato possibile ricostruire i seguenti modelli energetici, associati al vettore elettrico, termico e al vapore.

Modello energetico elettrico

Il modello energetico elettrico riportato in tabella 1.3 è stato predisposto censendo le diverse utenze elettriche e riportando le indicazioni riguardanti i TAG di macchina, l'unità o area funzionale alla quale appartengono, oltre alle potenze installate e alle ore di funzionamento. Per la congruenza del modello i dati sono stati raccolti presso lo stabilimento, come di seguito descritto:

1. le ore di funzionamento sono state acquisite come dato direttamente disponibile per la singola utenza o ricavate da schede di produzione di utenze ad essa collegate;
2. sono stati valutati i coefficienti di utilizzo, che tengono conto della contemporaneità dell'utenza (es. tre pompe di cui una è di riserva portano ad avere un coefficiente di utilizzo pari al 66% su ognuna delle pompe);
3. è stato valutato un carico medio annuo ovvero le ore di funzionamento rispetto alle ore lavorative disponibili.

Unità	TAG	Quadro	Descrizione	kW	Q.tà	Ore
0100	A-0182	n.d.	Ventilatore	5,5	1	8760
0100	AH-0190	n.d.	U.T.A.	22	1	8760
0100	B-0192	n.d.	Ventilatore	1,1	1	4200
0100	M-0160	n.d.	Motore	11	1	4700
0100	M-0180	n.d.	Motore	0,37	1	6300
0100	M-0182	n.d.	Motore	0,5	1	6300

Tabella 1.3: Estratto del modello energetico elettrico

Erano inoltre disponibili alcuni dati aggregati derivanti da contatori elettrici in cabina di distribuzione riportati in tabella 1.4. L'impianto prevede due differenti linee di distribuzione (denominate sbarra A e B) alle quali sono sottesi diversi quadri elettrici. Alcuni di questi sono quadri generali, indicati per esempio con la sigla MC, che a loro volta raggruppano una serie di utenze minori; altri si riferiscono invece a singole utenze quali per esempio i servizi di acqua glicolata (E-4401) e acqua refrigerata (E-4601). La

lettura di questi contatori ha permesso di attribuire con maggiore precisione la quota parte di energia elettrica consumata alle utenze sottese al singolo quadro elettrico.

Sbarra A	kWh	Sbarra B	kWh
SB-9011	53022,834	E-4601	316,042
E-4401	23,583	MC-9044	37611,00
MC-9021	33443,250	MC-9012	7908,375
MC-9023	31721,125	MC-9013	6014,125
MC-9022	20833,875	MC-9041	68156,875
MC-9043	40257,583	E-4402	54437,625
PAL. MANUT.	2677,833	MC-9042	29931,375
X-8801	24269,500		

Tabella 1.4: Letture contatori relativi a sezioni di impianto

Una volta completata la raccolta dati è stata verifica la congruità del modello confrontando la somma dei consumi delle singole utenze (calcolata con il procedimento appena visto) con il totale di sito ricavato dalle bollette di fornitura. In alcuni casi, per la quadratura del modello, è stato necessario rivedere alcuni dati, in particolare le ore di funzionamento di alcune utenze, soprattutto quelle dove, non essendo il dato direttamente disponibile, era stato ottenuto intervistando il personale.

Modello energetico termico

Il modello energetico termico è stato elaborato con le stesse metodologie del modello elettrico, attuando a posteriori le stesse tipologie di verifica. Nel modello sono state indicate sia le energie che le portate di vapore consumate ipotizzando vapore con salto entalpico pari a 2.360 kJ/kg (differenza tra vapore saturo e condense a 95°C). A seguito dell'installazione di una serie di misuratori di portata di vapore è stato possibile rilevare il dato esatto di consumo per alcuni reattori e concentratori continui.

Come si può notare dalla tabella 1.5, l'installazione dei misuratori di portata sulle linee di vapore ha permesso di monitorare in continuo circa il 70% dei consumi di questo vettore energetico. Il restante 30% è stato ricavato analizzando le singole utenze in maniera analoga a quanto già fatto per il modello elettrico. In tabella 1.6 è riportato un estratto del modello termico.

Anche in questo caso, una volta completata la raccolta dati si è verificata la congruità del modello confrontando la somma dei consumi con il totale di sito ricavato dalle bollette. Nuovamente, per la quadratura del modello, è stato necessario rivedere alcuni dati, principalmente le ore di funzionamento di alcune utenze.

Strumento	Unità	Gennaio 2015	Febbraio 2015	Marzo 2015
DS0910-FQI50	tonnellate	1159	1051	1092,72
DS0920-FQI50	tonnellate	2586	2336	2583,57
R0240-FQI01	tonnellate	622	549	562,03
R0250-FQI01	tonnellate	603	554	555,37
R0260-FQI02	tonnellate	57	47	48,2
R0270-FQI01	tonnellate	682	597	624,71
R0460-FQI01	tonnellate	359	320	308,43
R0720-FQI01	tonnellate	293	264	256,67
R0930-FQI01	tonnellate	900	799	965,99
R0940-FQI01	tonnellate	359	289	364,65
Totale	tonnellate	7620	6806	7362,34
Totale sito	tonnellate	10959,54	9768,25	10469,4
% su totale sito	%	69,53	69,67	70,32

Tabella 1.5: Misure di portata di vapore da strumenti installati

Unità	TAG	Descrizione	Potenza [kcal/h]	Ore	Area
0600	E-0620	Scambiatore	70000	2400	Clormetamide
0900	E-0912	Scambiatore	62400	6300	Recupero Iodio
0900	E-0922	Scambiatore	117600	4200	Recupero Iodio
2000	E-2013	Scambiatore	324000	4800	Recupero Etanolo
2000	E-2019	Scambiatore	17100	3500	Recupero Etanolo

Tabella 1.6: Estratto del modello energetico termico

Definizione del modello di sito

La verifica globale della congruenza dei modelli è stata effettuata a livello di stabilimento considerando i dati disponibili per l'anno 2014 riguardanti l'energia elettrica, il vapore, l'acqua potabile, di qualità, demineralizzata ed industriale, l'energia termica delle condense e quella frigorifera prodotta oltre che l'energia dissipata in torre. Sono stati inoltre effettuati alcuni controlli incrociati tra i modelli dei diversi flussi. In particolare si è verificata la congreunza tra i dati di energia frigorifera prodotta e i consumi di energia elettrica dei compressori frigoriferi. La fase successiva alla raccolta dati è la costruzione di un modello globale di sito, che passa attraverso definizione di aree di consumo che identifichino la struttura energetica aziendale. Questa ripartizione dei consumi consente di identificare le aree maggiormente impattanti dal punto di vista energetico in modo da focalizzare ulteriori attività

di analisi e pianificare azioni per l'eventuale efficientamento. Partendo quindi dal modello elettrico elaborato è stato possibile attribuire ad ogni fase del processo produttivo o area funzionale, la relativa quota di consumo di energia elettrica (vedi tabella 1.7). Come si può notare dal grafico in figura 1.13, la componente principale di consumo elettrico risulta è dovuta alla refrigerazione del circuito delle acque.

Area/fase di processo	Energia elettrica [kWh]	Energia elettrica [%]
H_2O refrigerata	5.376.940	25%
Illuminazione	2.948.333	14%
Iomeprolo	2.865.544	13%
Acqua di torre	2.594.801	12%
UTA - HVAC	2.044.347	10%
H_2O glicolata	1.132.307	5%
Recupero Iodio	893.683	4%
Iodoftal	842.261	4%
Aria compressa	816.311	4%
Recupero Etanolo	618.141	3%
Depurazione reflui	584.091	3%
Trattamento acqua	480.693	2%
Altri impianti tecnologici	252.889	1%
Strippaggio NH_3	51.609	0%

Tabella 1.7: Ripartizione dei consumi elettrici per area funzionale.

In generale, i servizi secondari e quelli generali impattano maggiormente sul consumo elettrico, come si evince dalla quota attribuita all'impianto di illuminazione e alle unità di trattamento dell'aria e di condizionamento. Per quanto riguarda la produzione invece, è il processo di lavorazione dello Iomeprolo ad incidere maggiormente sui consumi.

Anche il modello energetico del vapore ha consentito di evidenziare le aree a maggiore consumo (tabella 1.8). È evidente dal grafico in figura 1.14 come il processo di recupero dello iodio (unità 900) risulti quello a più alto impatto sui consumi dell'azienda, impegnando peraltro quasi il 50% delle risorse termiche di stabilimento.

1.6 Interventi di risparmio energetico

L'analisi energetica presentata nel capitolo precedente ha consentito di fotografare la situazione attuale dell'azienda dal punto di vista energetico. Sono state identificate le aree di maggiore impatto sulle quali è possibile intervenire per ottimizzare i consumi. Vengono di seguito descritti gli interventi realizzati nel corso di questi tre anni e quelli che sono stati individuati quali prioritari per il futuro dell'azienda, anche nell'ottica di un previsto aumento

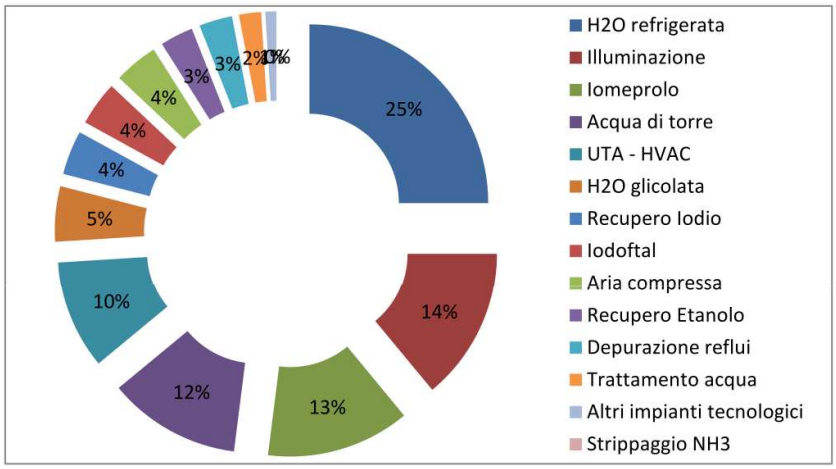


Figura 1.13: Ripartizione percentuale dei consumi elettrici per area.

Area/fase di processo	Vapore [ton]	Vapore [%]
Recupero Iodio	51.510	46%
Iomeprolo	35.275	32%
Recupero Etanolo	11.329	10%
Altri impianti tecnologici	5.499	5%
Iodoftal	5.004	4%
UTA - HVAC	2.787	3%

Tabella 1.8: Ripartizione dei consumi di vapore per area funzionale.

di produzione. L'attività si è concretizzata nell'implementazione del sistema di monitoraggio dei consumi e nell'integrazione dei diversi flussi di calore, con lo scopo di massimizzarne l'utilizzo.

L'integrazione dei flussi di calore derivanti dai diversi processi produttivi rappresenta una delle maggiori opportunità di risparmio per l'industria chimica. Nonostante singole apparecchiature siano generalmente progettate per razionalizzare l'utilizzo dell'energia, molto spesso non esiste una strategia globale, a livello di sito produttivo, che permetta di integrare tra loro i diversi flussi di calore. Esistono alcune metodologie, quali per esempio la *Total Site Analysis* (TSA) introdotta da Dhole *et al.*, 1993 [14], che consentono di identificare le opportunità di efficientamento energetico. La *Total Site Analysis* si basa sull'individuazione puntuale delle richieste di riscaldamento o raffreddamento delle singole apparecchiature. Il calore in eccesso risultante da un processo può diventare quindi fonte di calore per altre fasi della lavorazione che ne richiedono l'utilizzo.

Un'analisi di questo tipo fornisce una visione generale delle opportunità

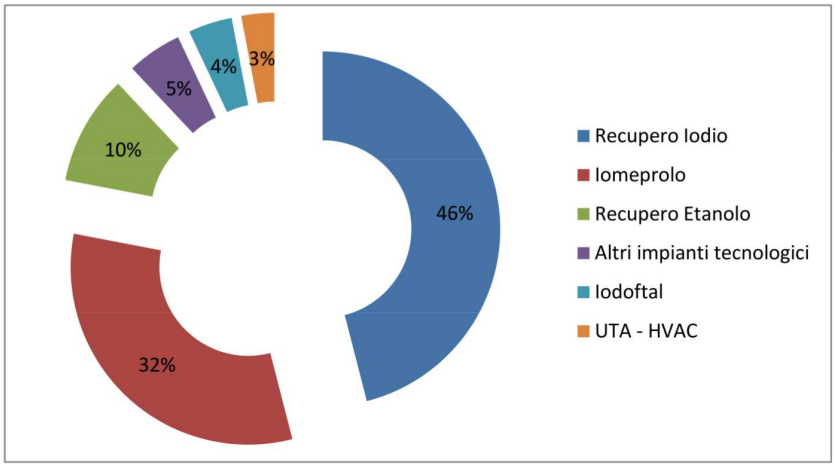


Figura 1.14: Ripartizione percentuale dei consumi di vapore per area.

di risparmio energetico ma deve poi essere implementata sul campo tenendo presenti le particolarità impiantistiche del sito produttivo. In molti casi infatti queste soluzioni non sono tecnicamente realizzabili perchè non è possibile modificare le singole apparecchiature o più banalmente per problemi di spazio o vincoli di *layout*. In secondo luogo è opportuno verificare anche il ritorno economico dell'investimento, che in alcuni casi non ne rende conveniente la realizzazione.

Hackl *et al.*, 2014 [16] e 2015 [15] hanno proposto una metodologia che, partendo dalla TSA, permette di strutturare un sistema di recupero dei flussi di calore esteso all'intero sito produttivo. Nello specifico, la metodologia prevede i seguenti passi:

1. determinazione dei possibili obbiettivi di risparmio attuabili attraverso modifiche di impianto o installazione di nuovi sistemi;
2. verifica della fattibilità delle soluzioni attraverso il confronto con i tecnici in impianto;
3. ridefinizione degli obbiettivi sulla base dei vincoli impiantistici;
4. identificazione degli investimenti necessari ad implementare ogni singolo intervento;
5. assegnazione delle priorità in base al costo dell'investimento e al ritorno economico;
6. realizzazione degli interventi a partire da quelli che richiedono un minore investimento di capitale e che per contro producono i maggiori risultati.

Nel caso di Spin, come nella maggior parte degli impianti chimici, l'ottimizzazione dei flussi di calore è strettamente legata all'utilizzo delle acque; risulta pertanto necessario affiancare al primo tipo di analisi anche lo studio di questo aspetto del processo produttivo. Così come nel primo primo capitolo sono stati utilizzati degli indicatori generici (KPI) per descrivere le *performance* energetiche dell'azienda, anche in questo caso è possibile caratterizzare il consumo di acqua attraverso alcuni parametri di riferimento. Alkaya *et al.*, 2015 [17] hanno proposto i seguenti *Environmental Performance Indicators* (EPI):

1. consumo totale di acqua per tonnellata di prodotto (m^3/ton);
2. consumo di acqua di raffreddamento per tonnellata di prodotto (m^3/ton);
3. consumo di energia (GJ/ton);
4. produzione di acqua di scarto (m^3/ton);
5. carico organico di scarto (kg COD/ton).

Questi indicatori, una volta calcolati, possono essere comparati con i dati di letteratura disponibili per la stessa tipologia di impianto. Da questi confronti è possibile individuare gli aspetti del circuito delle acque che necessitano maggiore attenzione.

Oltre all'integrazione dei flussi di calore e al recupero delle acque di processo, l'adozione di motori a più alta efficienza e l'installazione sugli stessi degli inverter possono rappresentare ulteriori opportunità di risparmio energetico (Saygin *et al.*, 2011 [18]).

1.6.1 Interventi realizzati

Una delle maggiori difficoltà nella definizione degli indicatori di *performance* ambientale utili per la valutazione delle aree di intervento è il reperimento dei dati. Quando questa analisi è iniziata, non erano presenti in impianto strumenti di misura del vapore, a parte un unico contatore posto sulla linea principale in ingresso dalla centrale Edison. Esistevano solo alcune misure di energia elettrica accorpate per quadro che includevano pertanto una serie di apparecchiature diverse.

Il primo intervento realizzato è stato quindi l'installazione di alcuni strumenti di misura della portata di vapore su quelle apparecchiature che, per tipologia di processo, erano state identificate come maggiormente energivore. I dati raccolti hanno permesso di dettagliare l'analisi energetica e di individuare ulteriori utenze da monitorare in futuro.

Il secondo intervento si è focalizzato sul circuito delle condense. Una valutazione esterna condotta nel 2012 aveva già evidenziato una serie di criticità nel sistema di scarico delle condense; si è quindi deciso di intervenire per consentire l'ottimizzazione del processo. Allo stesso tempo, l'analisi del

circuito delle acque ha evidenziato come circa il 50% delle condense recuperate non fosse utilizzato ma mandato direttamente in torre, con conseguente aggravio del consumo elettrico dei ventilatori che devono dissiparne il carico termico. Sono stati quindi individuate una serie di utenze alle quali inviare le condense per preriscaldarne i fluidi in ingresso. Di seguito vengono descritti nel dettaglio gli interventi realizzati.

Installazione strumenti di misura del vapore

Gli unici dati sul consumo di vapore disponibili in SPIN erano le portate nominali dei reattori e le letture del contatore installato sulla linea principale (ingresso dalla centrale Edison). Non si conoscevano pertanto i reali consumi delle singole utenze di processo. Si è ritenuto necessario implementare un sistema di monitoraggio che consentisse un controllo diretto dei consumi di vapore, sia con finalità di gestione del processo produttivo, sia nell'ottica di implementare strategie per promuovere il risparmio energetico.

Il progetto ha previsto l'acquisto di strumenti di misura da installare sulle seguenti utenze: R0240, R0250, R0270, R0460, R0720, X0901, X0902, R0930, R0940. Il sistema comprende la strumentazione di misura da campo e la componentistica *hardware* e *software* di acquisizione ed elaborazione dati.

Sulla maggior parte delle utenze individuate sono stati installati dei misuratori di portata di tipo a vortice in acciaio inox, con temperature di esercizio comprese tra -200 e +400°C. Cinque di questi sono dimensionati per linee DN 50 e due per linee DN 80. I misuratori a vortice commerciali [19] si basano sulla relazione (equazione 1.3) che lega la velocità media del flusso nelle tubazioni (u) e la frequenza (f) dei vortici che si staccano, in presenza di un corpo (*bluff body*) che perturba il flusso (Volker, 2002 [20]). Questo fenomeno naturale, conosciuto come scia di Von Kármán, è sfruttato per misurare la velocità del flusso nelle tubazioni:

$$f = S_r \frac{u}{d} \tag{1.3}$$

Nell'equazione 1.3, S_r rappresenta il numero di Strouhal e d la dimensione caratteristica del corpo.

In presenza di un corpo immerso all'interno di un fluido in moto si generano infatti vortici che si distaccano a valle del corpo stesso. La frequenza con cui questi vortici si staccano può essere misurata e questo viene generalmente fatto attraverso sensori di pressione. Sono state studiate tipologie ben definite di *bluff body* che generano segnali di pressione noti e regolari. Negli ultimi anni, l'utilizzo degli ultrasuoni per il rilevamento delle fluttazioni indotte dai vortici nel campo di moto ha permesso di limitare le dimensioni dei *bluff body* anche nelle situazioni più critiche da questo punto di vista (Volker, 2002 [20]). Il numero di Strouhal viene generalmente determinato sperimentalmente e rimane costante in un certo intervallo del numero di

Reynolds, caratteristico del moto indagato. Una volta ricavata la velocità media del flusso nella tubazione, nota la sezione trasversale A è possibile calcolare la portata volumetrica di vapore:

$$Q = uA[m^3/s] \tag{1.4}$$

I vantaggi di questa tipologia di misuratori di portata sono dovuti al fatto che non presentano parti mobili e che generano scarsa resistenza al moto del fluido; per contro, a portate relativamente basse risulta difficile rilevare il distaccamento dei vortici ed il misuratore indicherà quindi una portata nulla. L'insorgere di vibrazioni nella tubazione può inficiare la misura, così come la presenza a monte o a valle di valvole o curvature che modificano il regime di moto in quella regione. Per questo motivo la loro installazione va realizzata in tratti sufficientemente lunghi di tubazione.

Non è stato possibile installare il misuratore a vortici sui reattori R0930 e R0940 dove la tubazione di alimentazione non era conforme a quanto richiesto; in questi due casi si è optato per un misuratore massico di tipo Coriolis, in acciaio inox, con temperature di esercizio comprese tra -200 e +400 °C. Questa tipologia di misuratori, pur scontando un prezzo più elevato, hanno il vantaggio di fornire direttamente la misura della portata massica con un'alta accuratezza e una variabilità e ripetibilità di misura che altre tipologie di misuratori non hanno ([21]). Il loro funzionamento si basa sul principio delle forze di Coriolis, le quali si manifestano in sistemi rotanti ed oscillanti come quello riportato in figura 1.15: In questa tipologia di misuratori, uno o più tubi posizionati all'interno del flusso da misurare vengono sollecitati da una forza esterna F_e. La forza, diretta trasversalmente rispetto alla direzione di moto, induce su di essi un movimento vibratorio. In assenza di moto del fluido (1.15a) la forza di Coriolis F_c che si sviluppa è pari a zero. Quando invece il fluido scorre lambendo i tubi (1.15b) genera un'oscillazione, proporzionale alla portata massica, che viene determinata misurando lo spostamento di fase tra i due sensori posti in posizione S1 e S2 (fig. 15b). Lo sfasamento fornisce la misura diretta della portata di vapore all'interno della tubazione nella quale il misuratore è installato.

Per quanto riguarda la componente *hardware* e *software*, il sistema di monitoraggio ha previsto l'installazione di un sistema di acquisizione dati composto da un PC con processore Intel Core i3-2100, 4GB ram, Windows server 2008, 2 HD SATA da 500GB, sul quale è stato installato un pacchetto di monitoraggio basato su piattaforma web, accessibile da tutta la rete aziendale tramite un semplice *browser*. Il *software* consente di gestire fino a 25 misure, con intervallo di acquisizione, memorizzazione e visualizzazione dei dati pari a 15 minuti. Nel pacchetto è implementata anche la fase di *post-processing* delle misure acquisite (generazione di report, grafici e tabelle), oltre alla configurazione di allarmi automatici, in caso di superamento di soglie preimpostate.

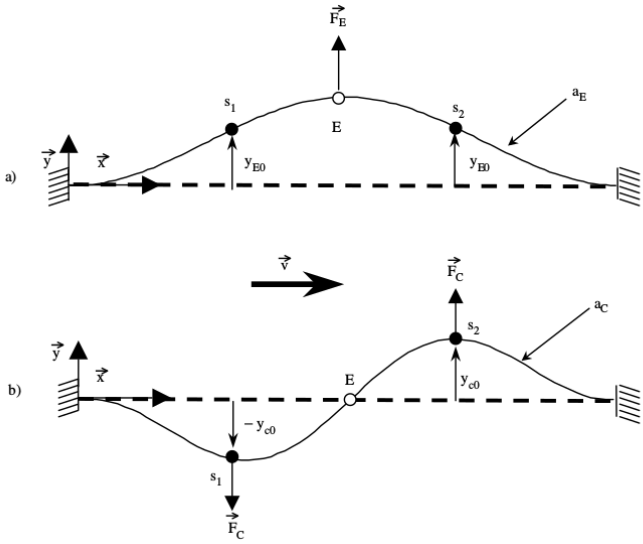


Figura 1.15: Principio di funzionamento dei misuratori di tipo Coriolis Apple *et al.*, 2003 [22].

Modifica circuito condense

Spin acquista il vapore saturo tecnologico dalla vicina centrale termoelettrica Edison. La portata media è di 12 t/h alla pressione di 6 barg. Il funzionamento del sistema del vapore è continuo ed è attivo 8400 ore/anno. Nel corso dell'*audit* energetico sono stati individuati i reattori maggiormente energivori e su questi sono state evidenziate alcune criticità impiantistiche che ne compromettevano l'efficienza energetica. I dati relativi a questi reattori sono riportati in tabella 1.9:

Le maggiori criticità riguardano il sistema di scarico delle condense dalle serpentine del vapore e la rimozione di gas incondensabili, la cui presenza all'interno del vapore peggiora la resa di scambio termico. Impurezze, contaminanti, condensa, aria e gas contenuti all'interno del vapore hanno infatti effetti negativi sulla qualità dello stesso e sulla sua efficienza come vettore energetico. Per migliorar la qualità del vapore si possono realizzare interventi semplici e relativamente poco costosi come l'installazione in linea di filtri di protezione, di separatori di condensa con scaricatori automatici e di scaricatori automatici di aria.

Il mancato scarico della condensa dalle serpentine del vapore genera invece battenti di acqua nelle zone al fondo dei reattori che, alla ripartenza delle fasi di riscaldamento, danno luogo a fenomeni di "colpi d'ariete". Oltre a questo aspetto, uno scarico non efficiente delle condense influisce

TAG	Volume [L]	Ore/giorno	Portata condense [kg/ora]
R-0720	6300	11,00	2350
R-0240	16000	22,60	2150
R-0250	16000	22,60	2150
R-0270	16000	18,08	2150
R-0930	12500	16,50	1210
R-0940	12500	18,00	1210
R-0410	2500	11,00	560
R-0420	6300	12,00	500
R-0210	6300	4,52	300
R-0211	6300	4,52	300
R-0460	6300	12,00	210

Tabella 1.9: Dati di funzionamento dei reattori monitorati.

negativamente sullo scambio termico del sistema in quanto la condensa è meno efficiente rispetto al vapore nel cedere calore alle pareti del reattore. Queste criticità sono state individuate attraverso l'analisi dei dati di processo e per mezzo di una campagna termografica; termografie come quelle mostrate in figura 1.16 hanno messo in evidenza zone delle serpentine che risultavano allagate (temperatura inferiore). Per esempio in figura 1.16a viene studiato il fondo del reattore. La termografia ha permesso anche di individuare tratti di tubazione (figura 1.16b) a maggiore dispersione di calore sui quali eventualmente predisporre un sistema di coibentazione.

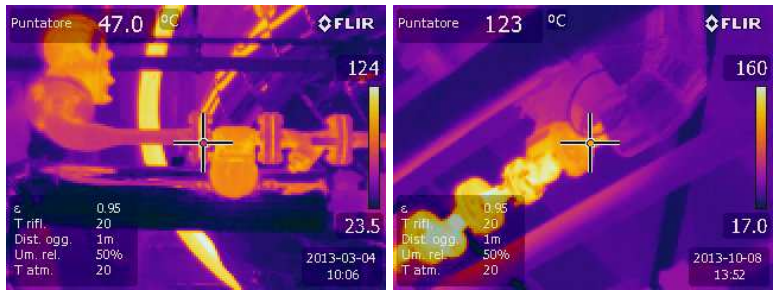


Figura 1.16: Analisi termografica del fondo del reattore e delle tubazioni.

Per scaricare correttamente le linee di condensa e quindi migliorare lo scambio termico e preservare le apparecchiature è stato necessario potenziare lo scarico dalle serpentine e drenare e deareare adeguatamente le linee. Per ogni sistema di scarico e pompaggio sono stati installati uno scaricatore di condensa, un drenaggio a monte dello scaricatore stesso, uno a monte della valvola del vapore in ingresso ed uno a valle per eliminare aria ed incondensabili. Il progetto, studiato con lo scopo di migliorare lo scambio

termico nei reattori indicati, ha evidenziato un aumento di circa il 10% della velocità di processo nelle fasi in cui la discriminante è la fornitura di calore (come le fasi di concentrazione del prodotto). L'eliminazione dei "colpi d'ariete" ha consentito inoltre una diminuzione dei problemi manutentivi alle serpentine del vapore e alle valvole di regolazione.

Scambiatori di pre-riscaldo

Le condense da vapore, recuperate al fondo dei reattori attraverso gli scaricatori di condensa, sono convogliate ad un serbatoio atmosferico (D4903) da 6000 litri e da qui rilanciate ad una serie di torri evaporative per dissiparne il carico termico e successivamente riutilizzare l'acqua come fluido di processo o per raffreddamento. In media, la quantità di vapore e di condense in uscita dalle serpentine di riscaldamento (circuito chiuso), si attesta attorno alle 12 tonnellate/ora. Le condense passano dai quasi 100°C del serbatoio atmosferico ad una temperatura che si aggira attorno ai 27°C in uscita dalle torri evaporative; questo salto termico comporta, oltre alla perdita di energia dissipata in atmosfera, un notevole carico elettrico sui ventilatori delle torri. L'acqua così ottenuta viene riutilizzata all'interno del processo produttivo come acqua di torre. Parte di questa viene successivamente processata da una serie di *chillers* che ne abbattono la temperatura attorno ai 14°C (acqua refrigerata) e -7°C (acqua glicolata) con conseguente ulteriore consumo elettrico a carico dei compressori della sala acque.

L'analisi approfondita del circuito delle condense ha evidenziato che il carico termico residuo non è adeguatamente sfruttato e rappresenta invece un ulteriore consumo energetico per l'azienda (ventilatori delle torri e compressori dei chillers). In ottica di risparmio energetico, parte di queste condense viene già impiegata per preriscaldare alcuni fluidi di processo, riducendo di conseguenza il consumo elettrico di ventilatori e compressori. Il prelievo per i vari preriscaldi avviene direttamente dal serbatoio D4903, secondo una logica di richiesta e consenso che si basa sul livello percentuale delle condense presenti nel serbatoio, come riportato in tabella 1.10. Se il livello di condense è inferiore a quello di consenso, viene interrotto il prelievo destinato al relativo sistema di preriscaldo per evitare che venga a mancare il quantitativo necessario di acqua destinata al processo.

Le condense inviate ai preriscaldi, una volta ceduto il loro carico termico, vengono convogliate assieme a quelle inutilizzate verso le torri evaporative. Questo riutilizzo delle condense, assieme alla dispersione termica che avviene lungo il percorso verso le torri, consente di avere una temperatura di ingresso in torre che si attesta attorno ai 70°C.

Si è stimato che prima dell'inizio dell'analisi energetica circa il 50% delle condense rimanesse inutilizzato e venisse inviato direttamente alle torri evaporative. Si è pertanto evidenziata la possibilità di estendere i preriscaldi ad altre apparecchiature, con il doppio beneficio di ridurre le tempistiche di processo e recuperare energia termica che altrimenti verrebbe persa. Una

ITEM	Descrizione	Livello Consenso [%]
X0910(20)	Concentratori	35
E2020	Recupero Etanolo	30
D2013	Recupero Etanolo	30
T2220	Recupero Etanolo	15
S0950(1)	Centrifughe	10
T2110	Recupero Etanolo	10

Tabella 1.10: Elenco delle apparecchiature utilizzate per preriscaldo.

prima verifica sul campo ha permesso di individuare due apparecchiature, il reattore R0460 e la colonna di filtrazione T0225 sulle quali installare una serie di scambiatori di calore. Il progetto per la realizzazione di questi nuovi sistemi di preriscaldo si è basato sull'analisi delle portate di prodotto da trattare, sulla loro temperatura iniziale e sulla quantità di condense disponibile al serbatoio D4903.

Per quanto riguarda la colonna T0225, il fluido da trattare può essere assimilato all'acqua, date le sue caratteristiche chimico-fisiche. I dati a disposizione, ricavati da strumenti di misura presenti nell'impianto sono i seguenti:

1. portata di prodotto in uscita dalla colonna [L/ora], monitorata con intervallo temporale di 5 minuti (figura 1.17);
2. temperatura del fluido [°C];
3. livello delle condense nel serbatoio D4903 [%], monitorato su analoga scala temporale;
4. portata di condense in ingresso al serbatoio [L/ora];
5. temperatura delle condense [°C].

Non conoscendo le portate di condensa dirette ai preriscaldi esistenti ma solo quelle in ingresso al serbatoio D4903 ($\dot{m}_{in}$ [kg/ora]), dobbiamo impostare un bilancio sul serbatoio stesso per conoscere la quantità di condensa a disposizione per alimentare un ulteriore scambiatore di calore. Teniamo presente che, al superamento di un livello di riempimento del serbatoio pari al 65%, entra in azione una pompa da 12 L/h che convoglia direttamente le condense al collettore di scarico quando queste eccedono le quantità richieste. In figura 1.18 viene schematizzato il serbatoio delle condense con l'indicazione del volume di controllo sul quale è stato impostato il bilancio.

A partire dal riempimento percentuale del serbatoio, nota la capacità totale dello stesso, ricaviamo i litri presenti ad un certo istante:

$$V[L] = V_{tot} \cdot \% \tag{1.5}$$

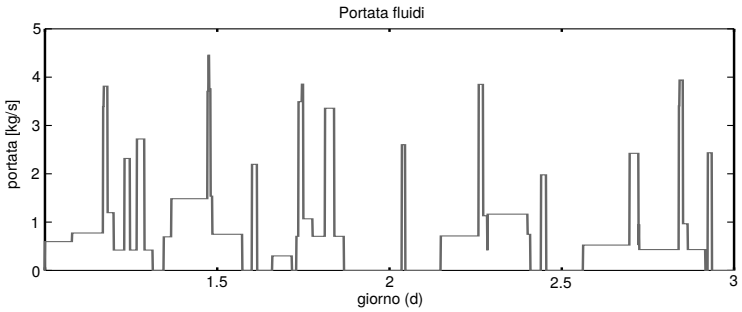


Figura 1.17: Portata di fluido in ingresso alla colonna T0225.

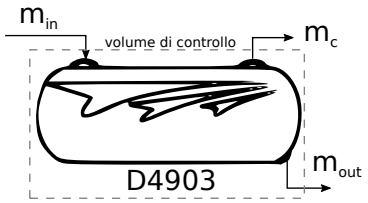


Figura 1.18: Volume di controllo serbatoio D4903.

Impostato un intervallo temporale di 5 minuti (frequenza di rilevazione dei dati), dalla differenza tra due istanti successivi ricaviamo la variazione di volume nel serbatoio e di conseguenza la portata in uscita, nota la densità ρ_l del fluido:

$$\dot{m}_{out}[kg/ora] = \frac{12(V_{i+1} - V_i)\rho_l}{\triangle t} \tag{1.6}$$

Sapendo inoltre che una volta superata la soglia del 65%, 12000 L/h vengono scaricati al collettore, ipotizzando di poter recuperare anche questa quantità, ricaviamo il *surplus* di condense disponibile nei singoli intervalli di 5 minuti:

$$\dot{m}_c[kg/ora] = 12000 \; se \; \% > 65, \; 0 \; altrimenti \tag{1.7}$$

In questo modo riusciamo a calcolare i litri di condensa che abbiamo a disposizione:

$$V_{i+1} = V_i + \frac{(\dot{m}_{in} - \dot{m}_{out} + \dot{m}_c)_i}{12} \tag{1.8}$$

Passiamo quindi ad analizzare i fluidi da trattare. Di questi conosciamo la portata esatta $\dot{m}_f[kg/ora]$ e la temperatura $T_f[^\circ C]$ e possiamo quindi ipotizzare il salto termico $\triangle T_f[^\circ C]$ che vogliamo ottenere, in modo tale da stimare la potenza di cui abbiamo bisogno (P[W]) , considerando per semplicità un valore costante di $C_{p,f}(T)$:

$$P[W] = \frac{\dot{m}_f C_{p,f} \triangle T}{3600} \tag{1.9}$$

Nota quindi la potenza in gioco ed il salto termico che possiamo ottenere dalla condense $\triangle T_c[^\circ C]$, invertendo la formula 1.9 calcoliamo la portata di condense necessaria a fornire al fluido il $\triangle T_c[^\circ C]$ richiesto:

$$\dot{m}_{c,f} = \frac{3600P}{C_{p,c} \triangle T_c} \tag{1.10}$$

Possiamo a questo punto contabilizzare anche la portata di condensa necessaria per il nuovo preriscaldo nel calcolo della variazione di volume nel serbatoio:

$$V_{i+1} = V_i + \frac{(\dot{m}_{in} - \dot{m}_{out} + \dot{m}_c - \dot{m}_{c,f})_i}{12} \tag{1.11}$$

Variando il delta di temperatura richiesto dal fluido possiamo massimizzare l'efficienza del preriscaldo, evitando che la conseguente richiesta di condensa ecceda la quantità disponibile al serbatoio. In maniera cautelativa ci teniamo quindi nelle condizioni in cui le condense in ingresso al D4903 rappresentino un'eccedenza rispetto a quelle richieste dai vecchi e nuovi preriscaldi; il *surplus* infatti può essere scaricato direttamente al collettore nel momento in cui non c'è richiesta di condensa. Lo stesso ragionamento è stato effettuato sulla seconda utenza individuata ovvero il reattore R0460 e si sono individuate le potenze richieste e quelle disponibili al serbatoio D4903.

Si è passati a questo punto a dimensionare gli scambiatori di calore secondo quanto indicato da [23]. La potenza scambiata tra due fluidi in uno scambiatore di calore (figura 1.19) è data dal prodotto tra il coefficiente di scambio termico U [kW/m^2°C], la superficie di scambio A[m^2], il salto termico medio logaritmico $\triangle T_{ML}$ [°C] ed un fattore correttivo F_t che tiene conto dello scostamento dal comportamento ideale di uno scambiatore in equicorrente o controcorrente pura:

$$P = UAF_t \triangle T_{ML} \tag{1.12}$$

Il salto termico medio logaritmico è calcolato come:

$$\triangle T_{ML} = \frac{\triangle T_1 - \triangle T_2}{ln(\frac{\triangle T_1}{\triangle T_2})} \tag{1.13}$$

dove$\triangle T_1$ e $\triangle T_2$ sono rispettivamente il salto termico tra i flussi ai due lati dello scambiatore. Il coefficiente correttivo dipende dalla geometria dello stesso e dalle temperature dei flussi in ingresso ed uscita. Questa correzione viene determinanta matematicamente a seconda della specifica tipologia di scambiatore (Perry [23]).

Nota la portata di fluidi da trattare e fissato il salto termico richiesto, ricaviamo la potenza scambiata (equazione 1.9); invertendo l'equazione 1.12 possiamo a questo punto determinare la superficie di scambio termico richiesta per lo specifico scambiatore. La potenza termica associata alle condense in ogni istante viene calcolata come:

$$P[W] = \dot{m} C_p(T) T \tag{1.14}$$

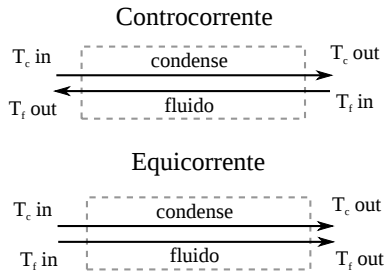


Figura 1.19: Schema di flusso scambiatori di calore.

Questa varia nel tempo in funzione della portata di condense che non è utilizzata per i precedenti preriscaldi, né scaricata al collettore. In figura 1.20 è evidenziata in rosso la potenza istantanea disponibile alle condense prima dell'introduzione dei nuovi preriscaldi. Il grafico riporta un intervallo temporale pari a tre giorni lavorativi, rappresentativo di diversi cicli produttivi. L'introduzione dei nuovi preriscaldi comporta una riduzione della potenza

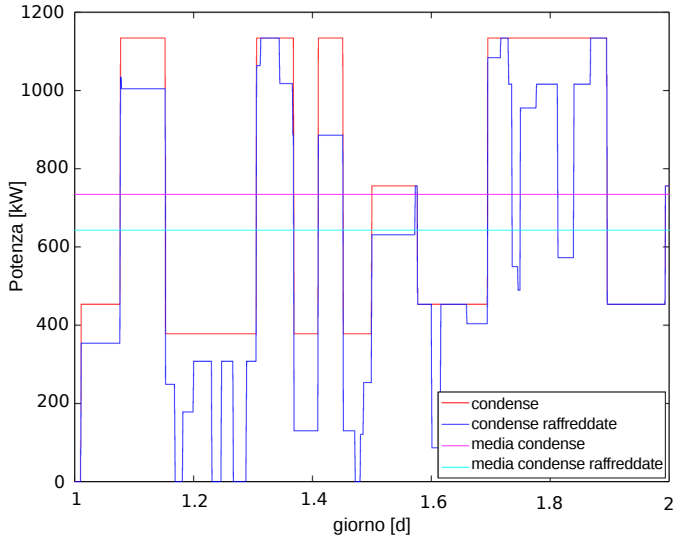


Figura 1.20: Potenza media ed istantanea disponibili alle condense con e senza preriscaldo.

residua disponibile puntualmente alle condense, quantificabile come il calore scambiato con i fluidi in ingresso alle apparecchiature T0225 e R0460, nel periodo in cui queste sono in funzione. Il nuovo valore è rappresentato in blu

in figura 1.20. Mediando questi grafici sui tre giorni lavorativi monitorati è possibile ricavare la potenza media disponibile senza (viola) e con (ciano) la presenza dei nuovi preriscaldi. La differenza tra questi due valori ci fornisce l'indicazione di quella che è la potenza media che viene sottratta alle condense dai nuovi preriscaldi e che quindi determina una riduzione del carico termico da dissipare e un risparmio del vapore richiesto per riscaldare i fluidi in ingresso alle due apparecchiature.

Note le percentuali di funzionamento della colonna T0225 e del reattore R0460 (*up-time*) possiamo quindi stimare la quantità di vapore che mediamente in un anno è possibile risparmiare utilizzando condense per il riscaldamento dei fluidi in ingresso alle apparecchiature. Per esempio, per quanto riguarda la colonna T0225 abbiamo calcolato un risparmio medio pari a 72,545 kW (tabella 11). Se moltiplichiamo questo valore per le ore lavorative in un anno e per la frazione di tempo in cui l'apparecchiatura è in funzione otteniamo l'energia E risparmiata nel corso di un intero anno. La stessa energia è contenuta in una quantità di vapore pari a:

$$M = \frac{E}{h} \tag{1.15}$$

dove h [kJ/kg] è l'entalpia del vapore. Dato un costo del vapore pari a 36 euro a tonnellata, il risparmio che si ottiene è di circa 23.000 euro per la colonna T0225 e 4.500 euro per il reattore R0460. Questo dato è stato confrontato con il costo dell'investimento per l'installazione dei due scambiatori di recupero prima di valutarne l'acquisto e la messa in opera. Il valore calcolato per il risparmio è conservativo rispetto al valore reale perché non tiene conto del minor consumo di energia elettrica delle torri evaporative nello smaltire il carico termico residuo associato.

	T0225	R0460
Potenza media utilizzata (kW)	72,545	20,421
Uptime (ore/ore)	0,80	0,57
Numero di ore in un anno (ore/anno)	8.400	8.400
Energia (kWh/anno)	488.447	97.206
Entalpia specifica del vapore - h (kJ/kg)	2.760	2.760
Vapore anno (ton/anno)	637,105	126,791
Costo del vapore (€/ton)	36	36
Risparmio annuo (€/anno)	22.936	4.564

Tabella 1.11: Calcolo del risparmio ottenuto con l'installazione dei preriscaldi.

1.6.2 Ulteriori aree di possibile intervento

Oltre agli interventi di efficientamento ad oggi realizzati appena descritti, i modelli energetici hanno permesso di individuare ulteriori aree di migliora-

mento che verranno prese in considerazione in futuro. Di seguito è riportata una breve descrizione di questi interventi.

Sostituzione motori. Tra i carichi elettrici più importanti in fase di produzione, tralasciando i servizi ausiliari, ci sono i motori delle pompe e quelli dei gruppi di agitazione dei reattori; parte di questi risultano obsoleti rispetto alle tecnologie odierne e l'indicazione generale è quella di una progressiva sostituzione degli stessi con altri ad alta efficienza, secondo questo criterio generale:

1. classe di efficienza IE4 o superiore per motori con più di 4000 ore/anno di funzionamento;

2. classe di efficienza IE3 o superiore per motori con meno di 4000 ore/anno di funzionamento.

Sarà inoltre opportuno analizzare singolarmente le utenze per valutare la possibilità di installare un *inverter* su tutti i motori in cui è possibile il funzionamento a velocità variabile.

Installazione contatori di vapore. È da valutare la possibilità di installare misuratori di vapore sulle unità 2000 (recupero solventi), 500 (Iomeprolo ALT) e 1000 (Iodoftal) per monitorare un'ulteriore quota di consumo di vapore, stimata attorno al 18%, ed arrivare così a coprire circa l'80% del totale di sito. Sarebbe inoltre opportuno prevedere la possibilità di installare un sistema di telelettura dei contatori al fine di automatizzare il processo di raccolta ed elaborazione dei dati al fine di costruire specifici indicatori di prestazioni energetica sui centri di costo strategici e sulle utenze più rilevanti.

Installazione contatori energia elettrica. È da valutare l'opportunità di installare misuratori di energia elettrica per il monitoraggio dei consumi delle linee di produzione dotati di un sistema di telelettura, allo scopo di automatizzare il processo di raccolta ed elaborazione dei dati. Come indicato per le misure di vapore sarà poi necessario costruire specifici indicatori di prestazione energetica sui centri di costo strategici e sulle utenze più rilevanti (linee produzione, centrali aria compressa, centrali raffreddamento).

Torre evaporativa dedicata. Le torri evaporative attualmente installate sono utilizzate per il raffreddamento delle condense provenienti dal circuito del vapore che non possono essere restituite alla centrale Edison. Oltre a queste, le torri devono trattare le acque di ritorno dei condensatori dei due chiller dell'acqua refrigerata e dei due chiller dell'acqua glicolata, quelle di raffreddamento dei compressori di bassa pressione, oltre alle acque di processo. Risultano quindi essere sottodimensionate rispetto all'attuale carico di esercizio. Le condizioni più gravose si hanno nei mesi estivi, caratterizzati da temperature più elevate. Anche in prospettiva di un aumento di produzione,

sarà opportuno prevedere un *revamping* delle torri, eventualmente installando una nuova torre, dedicata esclusivamente al raffreddamento delle condense.

Riduzione perdite circuito aria compressa. Nel corso di questa analisi non è mai stato eseguito un controllo del sistema di distribuzione dell'aria compressa per evidenziare eventuali perdite (un valore delle perdite compreso tra il 5% - 8% è considerato fisiologico). Sarebbe opportuno verificare le valvole di collegamento tra la rete di distribuzione di aria compressa e le principali utenze di produzione. Un foro da 5 mm, in una rete a 7 bar, comporta una perdita di potenza del compressore di 9 kW e una corrispondente spesa per spreco di aria di circa 10.000 €/anno. Sarà anche opportuno valutare la possibilità di ridurre la pressione di esercizio del circuito in quanto ogni bar in più della pressione prodotta si traduce in un maggiore consumo di energia elettrica di circa il 6-7%. Si suggerisce quindi di controllare la pressione di settaggio dei compressori aziendali e di confrontarla con la pressione massima richiesta dagli utilizzatori.

Installazione impianto di illuminazione a LED. La ripartizione dei consumi elettrici per area funzionale (tabella 1.7) ha evidenziato che l'illuminazione pesa per il 14% sul consumo di energia elettrica. Una ulteriore opportunità di risparmio energetico è quindi legata alla sostituzione delle lampade delle zone interne ed esterne non ATEX. In queste zone sono attualmente installate lampade fluorescenti lineari (tubi al neon) che potrebbero essere sostituite con lampade a Led. Sono notevoli i vantaggi che l'adozione di questa tecnologia può portare. Innanzitutto le lampade LED permettono un risparmio energetico generalmente compreso tra il 40-50% rispetto alle lampade tradizionali e allo stesso tempo emettono una maggiore e precisa illuminazione, con luce bianca e scarsa produzione di calore. Le lampade a LED hanno inoltre una vita media superiore alle lampade tradizionali. Altri vantaggi della tecnologia a LED riguardano i tempi d'accensione, di fatto istantanea, e la totale assenza di sfarfallii del fascio luminoso, che spesso caratterizzano i tradizionali impianti d'illuminazione. I LED sono lampade poco ingombranti, facili da installare, leggere, che richiedono poca manutenzione. Questa tecnologia contribuisce a ridurre in maniera sostanziale la bolletta energetica e riduce notevolmente l'inquinamento atmosferico. Nel caso Spin, tenuto conto che l'illuminazione rappresenta il 14% del costo dell'energia elettrica, si potrebbe ridurre la bolletta elettrica del 5-6%.

Installazione di *inverter* (circuito aria compressa). L'attuale impianto di aria compressa è costituito da tre compressori Atlas Copco, due da 75 kW ed uno da 110 kW, senza *inverter* e con pressione di mandata pari a 6,5 bar. Abbiamo verificato che la richiesta di aria compressa è discontinua nel corso della giornata e subisce notevoli variazioni. I picchi di richiesta sono generati dai trasferimenti sulla catena dello Iodoftal e dai filtri a nastro dell'unità 300. L'installazione di un *inverter* permetterebbe di variare

la velocità del motore e quindi di adattare l'erogazione di aria compressa alle richieste dell'impianto produttivo, consumando quindi meno energia. L'utilizzo di soluzioni che variano la velocità della macchina (ad esempio *inverter*) viene solitamente adottato su macchine a vite e permette di rendere il consumo di energia quasi proporzionale all'utilizzo dell'aria, supponendo costante il rendimento volumetrico delle viti anche a basse velocità. Si evitano così frequenti e più costosi passaggi da carico a vuoto. Analizzando l'andamento giornaliero dei consumo di aria fornito dal compressore da 110 kW è stato possibile stimare in 62.441 kWh/anno il risparmio di energia elettrica ottenibile grazie all'installazione di un *inverter* (tabella 1.12).

	Valore
Costo investimento	9.500 €
Risparmio energetico	62.441 kWh/anno
Risparmio economico	4.771 €
Pay back time semplice	3 anni
Priorità	Alta

Tabella 1.12: Calcolo dell'investimento per l'installazione di un *inverter* su compressore del circuito aria compressa.

Installazione di *inverter* (pompe acqua refrigerata). Le pompe a servizio del circuito dell'acqua refrigerata sono anch'esse sprovviste di *inverter*. Attualmente la pressione sul circuito, a seconda delle utenze in funzione, è garantita da una serie di valvole regolanti che introducono perdite di carico sulla rete di distribuzione con notevoli incremento dei consumi. L'adozione di un *inverter* da installare sulle pompe del circuito consentirebbe di variare la portata delle pompe senza introdurre ulteriori perdite di carico. Il motore su cui si è ritenuto opportuno valutare l'installazione di un *inverter* è quello della pompa di rilancio dell'acqua refrigerata che ha una potenza di 160 kW e lavora 8.400 ore/anno. Anche in questo caso riportiamo in tabella 1.13 la stima dell'investimento.

	Valore
Costo investimento	14.500 €
Risparmio energetico	173.406 kWh/anno
Risparmio economico	13.251 €
PBT	2 anni
Priorità	Alta

Tabella 1.13: Calcolo dell'investimento per l'installazione di un *inverter* su pompa da 160 kW del circuito acqua refrigerata.

2

Studio del processo di recupero dei sali di iodio

L'analisi energetica dell'impianto ha permesso di individuare i processi maggiormente energivori, sia per quanto riguarda il consumo di energia elettrica che di vapore. Per quest'ultimo vettore energetico, notiamo come quasi il 50% dei consumi si concentra sul processo di recupero dei sali di iodio, composto essenzialmente da due reattori di concentrazione R0930 ed R0940 e da due concentratori continui X0901 e X0902. Si è pertanto deciso di analizzare nel dettaglio proprio questa fase del processo produttivo, nello specifico il reattore R0930 dato che i due reattori in esame hanno un funzionamento analogo. Nel corso della prima fase dell'analisi non erano ancora installati i misuratori di vapore sulle linee dirette ai vari reattori. L'unico valore disponibile era fornito dal contatore generale presente sulla linea in ingresso dalla centrale Edison, riportante il consumo globale di vapore. Allo stesso tempo non esistevano, e tuttora non esistono, informazioni dettagliate sulle portate trattate dagli scaricatori di condensa, né tantomeno sulle loro reali condizioni operative (temperatura e pressione). Nell'analizzare quindi dal punto di vista energetico il processo di recupero dei sali di iodio, faremo di seguito riferimento ai soli dati di progetto, oppure a dati estrapolati da misure reali, ove queste siano disponibili.

2.1 Descrizione del processo

Una delle principali materie prime utilizzate nel processo produttivo di Spin è lo iodio, sostanza i cui composti vengono utilizzati in medicina per facilitare le indagini radiografiche. Nel corso di queste indagini, diversi tessuti umani riescono ad essere visualizzati a computer in base alla loro differente capacità di assorbire i raggi X. Per identificarli con maggiore precisione vengono utilizzati i cosiddetti "mezzi di contrasto", quali ad esempio alcuni composti dello iodio, in grado di aumentare selettivamente la resistenza di certe parti del corpo umano, rendendole maggiormente visibili.

L'elevato costo dello iodio come materia prima ha messo in evidenza la necessità di recuperare i residui della sua lavorazione allo scopo di riutilizzarlo all'interno del ciclo produttivo. E' questo il motivo per cui è stata costruita

l'unità 900, dedicata esclusivamente al processo di recupero di questa sostanza. Alcuni residui di lavorazione, comprese le acque di lavaggio di diversi reattori, contengono una quantità variabile di composti dello iodio, oltre a sali quali il cloruro ed il solfato di sodio. Queste soluzioni vengono raccolte ed inviate ai reattori R0930 ed R0940 nei quali avviene un processo di cristallizzazione per evaporazione dell'acqua presente in soluzione. I due reattori sono dei sistemi *batch* agitati dove il calore viene fornito attraverso il vapore circolante in una serpentina esterna. Le soluzioni caricate nei reattori vengono quindi scaldate in modo tale da far evaporare il solvente (acqua), facendo precipitare i sali disciolti (NaCl e Na_2SO_4) e per poi recuperare la soluzione residua contenente i composti dello iodio, principalmente sodio ioduro (NaI) disciolto, da inviare al trattamento finale.

Entrando nello specifico del processo, il reattore R0930 riceve le acque madri del processo Iomeprolo dal serbatoio D0910, che sono sostanzialmente acque madri di filtrazione dell'intermedio chiamato Lodomiso, gli eluati di rigenerazione di alcune colonne a scambio ionico di Iomeprolo e l'eluato di rigenerazione del processo Iomeprolo ALT. Contiene quindi, come sostanze organiche, soprattutto Lodomiso, Iomeprolo e altre impurezze organiche iodurate. I principali sali che si formano a seguito della cristallizzazione sono: NaCl, Na_2SO_4, $CuSO_4$ (quantità minime) e Na_2HPO_4 (quantità minime).

Il reattore R0940 riceve invece le acque madri di centrifugazione del processo Iodoftal dal serbatoio D0920, e quindi contiene principalmente Iodoftal, impurezze organiche iodurate e acido 5-amminoisoftalico residuo dalla reazione di iodurazione di Iodoftal. Per la parte organica, è presente anche clormetammide, che proviene dal distillato caricato nel D0920. I principali sali che si formano a seguito della cristallizzazione sono: NaCl, Na_2SO_4 e $CuSO_4$ (quantità minime).

Una tipica reazione di cristallizzazione inizia con il caricamento di 15000 kg di soluzione contenenti circa 1200 kg di sali disciolti e procede con l'evaporazione dell'acqua contenuta ad una temperatura costante di 100°C. Nel corso del processo si realizza la condizione di sovrasaturazione con conseguente precipitazione dei sali. La miscela finale (circa 8000 kg), contenente i sali allo stato solido e parte di soluzione residua, viene poi trasferita ad una centrifuga dove solido e liquido vengono separati. La soluzione residua viene mandata ad un processo di trattamento finale per il recupero dello iodio (Desantis *et al.*, 2003 [24]).

2.2 Bilancio di massa ed energia

Lo studio del processo di cristallizzazione parte dalla verifica dei bilanci di massa ed energia scegliendo come volume di controllo quello dell'intero reattore tratteggiato in figura 2.1. Il ciclo di lavoro prevede il caricamento della miscela, il riscaldamento e la concentrazione della soluzione, lo scarico della miscela concentrata. Ci soffermiamo nello specifico sulla fase di concen-

trazione del liquido, essendo questa l'unica condizione operativa che richiede l'utilizzo del vapore. Ipotizziamo quindi che il liquido sia già stato riscaldato e portato alla temperatura di processo (100°C). Per quanto riguarda i flussi di massa, poiché il circuito del vapore è chiuso ($\dot{m}_s = \dot{m}_c$), l'unico termine da considerare è la portata in uscita di distillato. Il bilancio di massa sul volume di controllo si riduce pertanto all'espressione:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_s - \dot{m}_c - \dot{m}_d = -\dot{m}_d \tag{2.1}$$

dove $\dot{m}_d$ è la portata di distillato rimossa dalla testa del reattore, $\dot{m}_s$ la portata di vapore e $\dot{m}_c$ la portata di condense. Il vapore entra nella serpentina (s), durante la circolazione cede calore alle pareti e condensa, venendo liberato in fase liquida dallo scarico di fondo (c). Il reattore caricato di miscela all'inizio del processo, perde massa per evaporazione della frazione liquida che viene estratta dal punto c.

Il calore fornito al sistema entra come vapore (s) a 5,5 barg ed esce in parte come vapore condensato (c) a 3.5 barg e per la restante parte nel prodotto distillato, ovvero nell'acqua evaporata dalla miscela (d). Il vapore non entra a contatto con il liquido ma viene fatto circolare nella serpentina collocata sulla superficie esterna del reattore incamiciato.

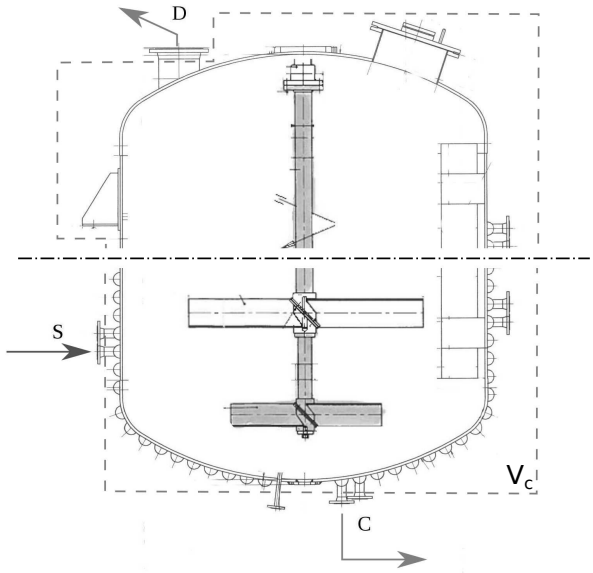


Figura 2.1: Geometria del sistema e flussi di massa ed energia in ingresso ed uscita dal *batch*.

Nel bilancio energetico, sono state trascurate per ipotesi le perdite di calore (pareti del reattore, tubi del vapore, ecc...) in quanto il sistema

	s	c	d
sostanza	vapore	condensa	distillato
T [°C]	162	148	100
P [barg]	5,5	3,5	0,6
stato	vapore	liquido	vapore
portata [kg/ora]	1210	1210	1100
Entalpia specifica [kJ/kg]	2760	624	2676

Tabella 2.1: Condizioni operative del reattore R0930.

risulta termicamente isolato grazie alla coibentazione, oltre alla variazione di entalpia dovuta ad effetti di miscela e ai calori latenti di cristallizzazione. Il bilancio di energia applicato al volume di controllo, in condizioni di evaporazione a tasso costante, si riduce all'equazione:

$$\dot{m}_d h_d = \dot{m}_s h_s - \dot{m}_c h_c \tag{2.2}$$

Nell'equazione 2.2, $\dot{m}$ indica la portata massica espressa in kg/ora e h l'entalpia della sostanza considerata, espressa in kJ/kg (per il distillato è la somma dell'entalpia del liquido a 100°C e del calore latente di vaporizzazione). L'equazione rappresenta in termini matematici la cessione di calore dal flusso di vapore a quello di distillato, ed è espressa come differenza di entalpia tra il vapore e le condense. Per quanto riguarda temperatura e pressione del vapore in ingresso sono stati considerati i dati di progetto, così come per lo scarico delle condense. I valori sono riportati in tabella 2.1. La portata di vapore (e di conseguenza di condensa) è stata invece scelta assumendo il dato più elevato tra il valore nominale del vapore (1070 kg/ora) e quello di progetto degli scaricatori di condensa (1210 kg/ora) dato che, essendo il circuito chiuso, la portata di vapore in ingresso deve coincidere con quella di condensa in uscita, a meno di perdite nel sistema che peraltro non sono state individuate.

Questo semplice bilancio è stato applicato ad una serie di cicli di lavoro del reattore, monitorati nel periodo 2014-2015. In tabella 2.2, è riportato un estratto dei risultati ottenuti nei mesi di settembre, ottobre e novembre 2015. Nella prima colonna sono riportate le portate di distillato trattate ad ogni ciclo di lavoro, calcolate come rapporto tra la differenza di peso del reattore tra inizio e fine cristallizzazione e la durata della stessa. Come si vede in figura 2.2 la variazione di peso del reattore ha un andamento lineare nel corso delle fasi di concentrazione e pertanto la portata corrispondente alla pendenza della curva, risulta costante e calcolabile come:

$$\dot{m}_d = \frac{p_f - p_i}{t_f - t_i}[kg/ora] \tag{2.3}$$

A questa portata di distillato corrisponde una certa quantità di calore che lascia il sistema con il distillato stesso, riportata nella seconda colonna e

$\dot{m}_d$	$\dot{Q}_d$	$\dot{Q}_c$	$\dot{Q}_s$	$\triangle\dot{Q}$	$\frac{\triangle\dot{Q}}{\dot{Q}_d}$	$\dot{m_{teor}}$
kg/ora	kJ/s	kJ/s	kJ/s	kJ/s	%	kg/ora
1132	842	210	928	-123	-13,31	1418
1008	750	210	928	-31	-3,39	1263
1131	841	210	928	-123	-13,24	1417
1111	826	210	928	-108	-11,65	1392
1015	755	210	928	-37	-3,95	1272
1006	748	210	928	-30	-3,19	1260
1122	834	210	928	-116	-12,47	1405
1134	843	210	928	-125	-13,43	1420

Tabella 2.2: Esempio di calcolo della portata teorica di vapore per alcuni cicli di lavoro.

calcolata come:

$$\dot{Q}_d = \dot{m}_d h_d [kJ/kg] \tag{2.4}$$

Questa quantità di calore dovrebbe corrispondere al calore ceduto dal vapore alle pareti del reattore e di conseguenza al liquido al suo interno. L'eventuale

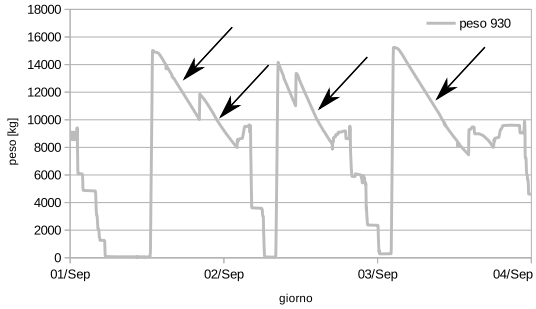


Figura 2.2: Peso del reattore R0930 nelle diverse fasi del processo. I tratti discendenti indicati dalle frecce corrispondo alle fasi di concentrazione.

presenza di perdite di calore dal sistema $\triangle\dot{Q}$ può essere rilevata come:

$$\triangle\,\dot{Q} = \dot{m}_s h_s - \dot{m}_c h_c - \dot{m}_d h_d [kJ/ora] \tag{2.5}$$

Questo delta di calore è riportato nella quinta colonna della tabella 2.2 nella quale sono evidenziati in rosso i valori negativi. Questi valori negativi evidenziano una sbilanciamento tra il calore in uscita dal sistema e quello fornito, giustificabile solo se esistesse una sorgente di calore all'interno del reattore (la cristallizzazione è di per se una reazione esotermica ed in parte potrebbe spiegare la differenza riscontrata). Valori positivi di $\triangle Q$ sono

invece associabili a dissipazione termica verso l'ambiente esterno, che per ipotesi abbiamo trascurato. Ipotizzando trascurabile il contributo dovuto alla cristallizzazione, questa analisi ci permette di concludere che la portata reale di vapore si discosta dal dato di progetto. Noto il calore che lascia il sistema con il distillato, ipotizzando di conoscere anche le reali condizioni operative (temperatura e pressione) e di conseguenza il contenuto entalpico dei flussi di vapore e condensa, usiamo l'equazione 2.2 per calcolare la portata di vapore/condense necessaria per chiudere il bilancio:

$$\dot{m} = \frac{\dot{m}_d h_d}{(h_s - h_c)} [kJ/ora] \tag{2.6}$$

Ipotizzando di avere vapore in ingresso a 162 °C e 5,5 barg ed in uscita condensa a 148°C e 3,5 barg (dati teorici), nota una portata media di distillato pari a circa 1100 kg/ora, otteniamo una portata media di vapore $\dot{m} = m_c = \dot{m}s$ pari a 1380 kg/ora. Questo dato si discosta dal dato teorico (1210 kg/ora) di circa il 14%.

L'installazione dei misuratori di portata sul circuito del vapore, in particolare sulle linee in ingresso ai reattori R0930 e R0940 ha permesso di validare questi calcoli. La portata misurata si attesta infatti sui 1450 kg/ora e la leggera differenza (circa il 5%) è attribuibile alle perdite del sistema.

2.3 Valutazione del coefficiente di scambio termico

Impostato il bilancio termico generale con la caratterizzazione dei flussi di calore in entrata ed uscita dal sistema reattore, entriamo nel dettaglio di come il calore stesso viene trasmesso dal flusso di vapore al liquido presente nel reattore. Le modalità con cui avviene questo processo sono le seguenti (Coulson & Richardson, 1999 [25]):

1. trasferimento di calore dal vapore alla superficie metallica con cambio di fase del vapore all'interno della serpentina;

2. trasferimento conduttivo attraverso le pareti del reattore;

3. trasferimento convettivo dalle pareti al fluido nel reattore agitato

Ad ogni modalità di trasferimento del calore corrisponde un valore del coefficiente di scambio termico h [W/m^2°C] e di conseguenza uno specifico valore di resistenza. La resistenza al trasferimento termico dipende dal materiale attraverso il quale viene trasmesso il calore e dallo spessore entro il quale si può pensare concentrato il $\triangle$T (spessore dello strato di materiale che separa i fluidi o dello strato limite termico per fluido che lambisce una superficie). La resistenza globale alla trasmissione del calore è data dalla

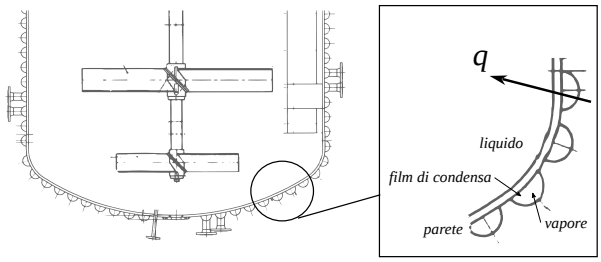


Figura 2.3: Serie di resistenze alla trasmissione del calore.

serie delle singole resistenze:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_c} + \frac{1}{h_w} + \frac{1}{h_l}[m^2/W°C] \tag{2.7}$$

Una stima del valore di U può essere ottenuta a partire dal bilancio impostato al paragrafo precedente. Sappiamo infatti che il calore scambiato è proporzionale al coefficiente di scambio termico, all'area di scambio e alla differenza di temperatura, secondo la relazione:

$$\dot{Q} = U A_s \triangle T_{ml}[W] \tag{2.8}$$

Noti $\dot{Q}$, A_s e $\triangle T_{ml}$, invertendo l'equazione 2.8, otteniamo il valore del coefficiente di scambio termico:

$$U = \dot{Q} = \frac{U A_s}{A_s \triangle T_{ml}}[W/m^2\ °C] \tag{2.9}$$

La differenza di temperatura tra il vapore e il fluido all'interno del reattore viene calcolata come differenza media logaritmica, dato che la temperatura del vapore non è costante lungo la superficie di scambio termico:

$$\triangle T_{ml} = \frac{(T_s - T_l) - (T_c - T_l)}{ln\frac{(T_s - T_l)}{(T_c - T_l)}}[°C] \tag{2.10}$$

T_s rappresenta la temperatura in ingresso del vapore (162°C), T_c la temperatura della condensa (148°C) e T_l quella del fluido all'interno del reattore, pari a 100 °C. Con questi dati il valore di $\triangle T_{ml}$ che otteniamo è pari a 43,4°C. Per quanto riguarda invece la superficie di scambio, i dati di progetto indicano un valore di 17 m^2.

La correttezza di questo dato è stata verificata partendo dal diametro del semi-tubo del vapore (d = 0.0889 m) e dalla geometria del sistema, dividendo il calcolo dalla superficie di scambio relativa alla parte alta del reattore (spirale cilindrica) e alla parte bassa, il cui disegno è riportato in figura 2.4. L'area di scambio per la parte bassa del reattore è stata quindi

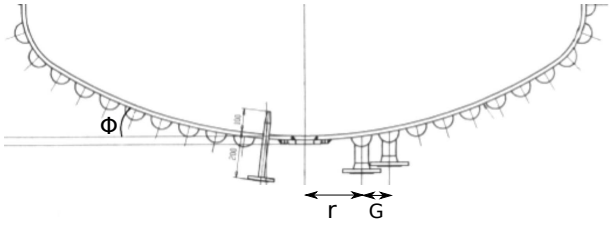


Figura 2.4: Geometria della serpentina in corrispondenza del fondo del reattore.

calcolata come:

$$A_s^b \cong d\frac{\pi}{(G+d)\cos\phi}[A\sqrt{A^2+B^2}-R\sqrt{R^2+B^2}+(\frac{G+d}{2\pi})^2 ln(\frac{A\sqrt{A^2+B^2}}{R\sqrt{R^2+B^2}})] \tag{2.11}$$

dove $R = \frac{r+d(1+\cos(\phi))}{2\sin(\phi)}$, $A = R + (G+d)n\cos(\phi)$ e $B = \frac{G+d}{2\pi}$, con n pari al numero di spire. Per la parte superiore il calcolo è più semplice e si riduce a:

$$A_s^t \cong 2\pi dn\sqrt{R^2+(\frac{p}{2\pi})^2} \tag{2.12}$$

dove p è il passo tra le spire. Sommando i due contributi così ottenuti, ricaviamo un valore della superficie di scambio pari a 17,16 m^2, che conferma il valore indicato da progetto.

Noto il calore medio ceduto dal vapore al fluido, ricavato dalla portata media di distillato, calcolati area di scambio e differenza media logaritmica di temperatura, ricaviamo un valore del coefficiente di scambio pari a U = 1102 $W/m^{2\circ}C$.

2.3.1 Calcolo del valore teorico del coefficiente di scambio termico

Per il calcolo del coefficiente di scambio termico globale si utilizzano due gruppi adimensionali, il numero di Nusselt ed il numero di Prandtl (Perry (1999) [23]). Il numero di Nusselt esprime il rapporto tra il flusso di calore scambiato per convezione ed il flusso di calore scambiato per conduzione:

$$Nu = \frac{hD}{k} \tag{2.13}$$

dove h rappresenta il coefficiente di scambio termico convettivo, D la lunghezza caratteristica e k la conducibilità termica del fluido. Il numero di Prandtl esprime invece il rapporto tra la diffusività cinematica e la diffusività termica di un fluido viscoso:

$$Pr = \frac{C_p\mu}{k} \tag{2.14}$$

Dato che il vapore cede calore al reattore e si raffredda all'interno della serpentina, per il calcolo delle proprietà del fluido faremo riferimento ad una temperatura media del fluido termovettore (vapore in ingresso e condense in uscita):

$$T_{bulk} = \frac{T_s + T_c}{2} \tag{2.15}$$

Condensazione

Quando il vapore viene a contatto con le pareti della serpentina che costituisce la camicia del reattore, condensa cedendo il proprio contenuto termico. In film liquido ritorna a parete genera una prima resistenza alla trasmissione del calore. Questa resistenza viene indicata con $1/\mathrm{h_c}$, dove $\mathrm{h_c}$ è il coefficiente di scambio termico dovuto al film liquido prodotto dalla condensazione del vapore. Numerose relazioni empiriche sono state proposte per il calcolo del coefficiente $\mathrm{h_c}$. Per flussi turbolenti con Re >10000 e 0,7<Pr<170 Boelter *et al.*[26] hanno proposto la seguente espressione per il calcolo del numero di Nusselt, nota come equazione di Dittus-Boelter:

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{n} \tag{2.16}$$

dove n=0,3 se il fluido viene riscaldato, ovvero se la parete è più calda del flusso in ingresso ed n=0,4 nel caso opposto. In presenza di cambio di fase dovuta alla condensazione del vapore, utilizziamo la correlazione proposta da Boyko-Kruzhilin [23] che fornisce una stima del coefficiente medio tra il vapore in ingresso, con titolo pari a $\mathrm{X_i}$ e quello in uscita, con titolo $\mathrm{X_o}$:

$$Nu = \frac{h_c d_i}{k} = 0,024 Re^{0,8} Pr^{0,43} \frac{\sqrt{(\rho/\rho_m)_i} + \sqrt{(\rho/\rho_m)_o}}{2} \tag{2.17}$$

dove k rappresenta la capacità termica della condensa, anche in questo caso valutata alla temperatura $\mathrm{T_{bulk}}$ e $\mathrm{d_i}$ il diametro interno della serpentina, calcolato come diametro equivalente, data la sezione semicircolare dei tubi del vapore:

$$d_i = 4A/b \tag{2.18}$$

I termini $(\rho/\rho_m)_i$ e $(\rho/\rho_m)_o$ sono definiti, in funzione della densità del vapore ρ_v e della condensa ρ_c, come:

$$\left(\frac{\rho}{\rho_m}\right)_i = 1 + \frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_v} X_i \tag{2.19}$$

$$\left(\frac{\rho}{\rho_m}\right)_o = 1 + \frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_v} X_o \tag{2.20}$$

Nell'equazione 2.18, A indica la sezione del tubo del vapore e b il perimetro bagnato. Come si può vedere, il coefficiente di scambio dipende anche

dal numero di Reynolds, calcolato come Reynolds equivalente 2.22, con riferimento ad una portata massica data da:

$$\dot{m}_e = \dot{m}[(1 - X) + X(\frac{\rho_c}{\rho_s})^{0,5}] \tag{2.21}$$

La portata così calcolata tiene conto infatti del titolo X del vapore in ingresso, nel nostro caso ipotizzato pari ad uno, e del rapporto tra la densità della condensa e quella del vapore stesso. Fatte queste considerazioni calcoliamo il numero di Reynolds equivalente come:

$$Re_e = \frac{4\dot{m}_e}{\pi d_i \mu_c} \tag{2.22}$$

con μ_c viscosità dinamica della condensa. Il valore ottenuto è di h_c=1621 W/m^2 °C, dato in linea con i valori trovati in letteratura per questo fenomeno (Coulson & Richardson (1999)[25]).

Conduzione

Per la trasmissione del calore attraverso le pareti del reattore, l'equazione di riferimento per il calcolo del coefficiente di scambio è la seguente:

$$h_w = \frac{k_w}{s} \tag{2.23}$$

dove k_w indica la conducibilità termica specifica del materiale mentre s è lo spessore del reattore. Dato che lo spessore varia tra il fondo e la superficie laterale, s è stato calcolato come media pesata tra i due diversi spessori. Il peso è dato dalla percentuale di superficie di scambio di riferimento, così come calcolata al paragrafo precedente.

$$s = \frac{s_t\%A_t + s_b\%A_b}{100}[m] \tag{2.24}$$

Otteniamo in questo caso un valore del coefficiente di scambio pari a h_w=2871 W/m^2 °C, anche questo in linea con i valori di letteratura.

Convezione parete interna reattore agitato

Più complicato è il calcolo del coefficiente di scambio per convezione all'interno del reattore h_l. L'equazione di riferimento è anche in questo caso funzione del numero di Reynolds, del numero di Prandtl e della geometria del reattore, oltre che delle caratteristiche geometriche del sistema. Chilton *et al.*[27], conducendo vari esperimenti su un reattore cilindrico di diametro pari a d_v=0,3 m hanno proposto la seguente relazione empirica:

$$\frac{h_l d_v}{k}(\frac{\mu_s}{\mu})^{0,14} = 0,87 Pr^{1/3} Re^{0,62} \tag{2.25}$$

Il termine $(\frac{\mu_s}{\mu})^{0,14}$ tiene conto della differente viscosità del liquido tra le zone vicine alle pareti ed il centro del reattore. La capacità termica del liquido presente nel reattore (k) non è nota e per ipotesi è stata assimilata a quella dell'acqua, così come la viscosità dinamica (considerata omogenea) ed il calore specifico. Per quanto riguarda il numero di Reynolds, dato il diametro d_v del reattore, il numero di giri al minuto dell'agitatore N e le caratteristiche del liquido all'interno (densità ρ_l e viscosità μ_l), abbiamo:

$$Re_l = \frac{ND^2\rho_l}{\mu_l} \tag{2.26}$$

dove D è il diametro dell'*impeller*. Allo stesso modo calcoliamo il numero di Prandtl:

$$Pr_l = \frac{C_{p,l}\mu_l}{k_l} \tag{2.27}$$

Dal calcolo del coefficiente di scambio termico convettivo otteniamo un valore di h_l pari a 1967 [W/m^2°C], anche questo il linea con i valori di letteratura. Come possiamo notare, il coefficiente di scambio termico convettivo all'interno del reattore è il minore dei tre e determina quindi la resistenza controllante nel passaggio di calore tra il vapore e il liquido nel reattore. Combinando in serie le tre resistenze otteniamo il coefficiente di scambio termico globale il cui valore è pari a 1091 [W/m^2°C]. Questo valore corrisponde con uno scarto di circa l'1% al valore misurato empiricamente a partire dal dato di calore scambiato e verrà pertanto assunto come riferimento nel seguito della trattazione.

3

Modello numerico del mescolamento nel reattore batch

L'analisi sviluppata al capitolo precedente ha permesso di descrivere il sistema-reattore dal punto di vista macroscopico, definendo i flussi di massa ed energia ed i parametri che caratterizzano lo scambio termico tra il fluido termovettore ed il fluido elaborato nel reattore. Il processo realizzato nel reattore *batch* rappresenta una prima fase del processo di recupero dello iodio adottato in azienda e consiste nella separazione dalla soluzione contenente composti iodurati a più alta solubilità di alcuni sali meno solubili (NaCl e Na_2SO_4). I sali vengono fatti precipitare grazie all'evaporazione dell'acqua in cui sono discolti (fase di concentrazione). I cristalli che si formano, in condizioni di bassa agitazione, possono precipitare al fondo del reattore dove rimangono, andando ad impaccarsi sulle pareti ed ostruendo lo scarico che permette di trasferire la miscela concentrata alla successiva fase di separazione in centrifuga. Nasce da qui la necessità di identificare soluzioni che garantiscano adeguata miscelazione al fondo, mantenendo in continua sospensione i cristalli di sale. Per studiare nel dettaglio il comportamento fluidodinamico e termico del reattore, si è scelto di utilizzare un *software* di fluidodinamica computazionale (CFD).

3.1 Metodologia

L'utilizzo della fluidodinamica computazionale consente di risolvere numericamente le equazioni di conservazione (massa, quantità di moto ed energia) per un fluido, all'interno di un dominio di interesse, sfruttando le capacità di calcolo dei moderni *computer*. Queste equazioni vengono risolte utilizzando relazioni ausiliarie che descrivono aspetti specifici del problema in esame, quali per esempio la turbolenza, il trasferimento di calore o le trasformazioni chimiche. Geometrie complesse, presenza di fluidi non Newtoniani e particolari cinetiche di reazione aggiungono complessità a questa disciplina (Harris *et al.*, 1996 [28]).

L'applicazione della fluidodinamica computazionale alla modellizzazione dei reattori CSTR (*Continuously Stirred Tank Reactor*) risale alla fine degli anni '70 e gli sviluppi ottenuti in questi anni hanno portato questa tecnica a diventare una valida alternativa ai test di laboratorio, i quali spesso presentano problemi di scalabilità rispetto alle reali dimensioni delle apparecchiature (*scale-up*). I test su scala industriale sono infatti troppo costosi e complicati e per dimensionare i processi e la geometria dei reattori si ricorre a prove in laboratorio su sistemi di scala ridotta (Vrabel *et al.*, 2000 [29]).

La fluidodinamica computazionale rappresenta una valida alternativa ai test, consentendo la simulazione di campi di moto tridimensionali, in geometrie anche complesse, alla scala di diretto interesse industriale. I risultati che si ottengono si dimostrano generalmente in linea con i dati sperimentali (Brucato *et al.*, 2000 [30]) anche se possono verificarsi discrepanze quando la discretizzazione spaziale e temporale del dominio in esame o la modellizzazione della turbolenza risultano inadeguate.

La geometria del reattore e la tipologia di agitatore possono variare notevolmente a seconda del processo. Per identificare il giusto agitatore e le migliori condizioni operative per ottenere l'agitazione desiderata si può utilizzare la simulazione numerica.

La simulazione dei reattori agitati è complicata dal fatto che il dominio computationale (il fluido nel reattore) cambia instante per istante per effetto della rotazione dell'*impeller*. In letteratura sono riportati metodi alternativi di trattare il problema con tecniche CFD (Brucato *et al.*, 1998 [31]). Un primo metodo è quello di non simulare esplicitamente il movimento dell'*impeller*, modellandone invece gli effetti imponendo opportune condizioni al contorno sul flusso circostante l'*impeller*. Un secondo metodo (MFR - *multiple frame of reference*) suddivide il dominio in due regioni concentriche, una esterna che rimane fissa ed una interna, contenente l'*impeller*, il cui movimento viene simulato in un sistema di riferimento rotante, solidale all'*impeller* stesso. Questa tecnica si basa sull'aggiunta di alcuni termini all'interno delle equazioni del moto per simulare il movimento rotatorio. Il flusso del fluido attraverso l'interfaccia tra le due regioni viene calcolato mediando i valori in direzione azimutale in modo da annullare l'effetto che la specifica posizione angolare dell'*impeller* (tempo-variante) avrebbe sulla zona esterna. Nel terzo metodo, il reattore viene suddiviso in due regioni concentriche separate tra loro, quella interna in movimento, quella esterna fissa; i campi all'interfaccia vengono accoppiati utilizzando la tecnica della *sliding-mesh* (Bakker *et al.*, 1997 [32]). In questo lavoro utilizzeremo queste due ultime tecniche per ricostruire il campo di moto all'interno reattore preso in esame. In particolare useremo il *multiple frame of reference* per ottenere lo sviluppo del campo di moto e la tecnica *sliding mesh* per raffinare la soluzione del campo di moto sviluppato.

Un secondo aspetto da considerare è la modellizzazione dell'interfaccia liquido-aria (Serra *et al.*, 2001 [33]). In letteratura, gran parte delle simula-

zioni di reattori CSTR riguardano geometrie semplificate (ad esempio fondo piatto) o trascurano la deformabilità dell'interfaccia superiore (Brucato *et al.*, 1998 [31], Kresta *et al.*, 1993 [34]). Spesso inoltre non viene studiato lo sviluppo temporale del campo di moto tridimensionale ma si fa riferimento a valori mediati su un periodo di rivoluzione dell'*impeller* (Harvey *et al.*, 1995 [35]).

3.1.1 Parametri adimensionali

In questo lavoro, la caratterizzazione del campo di moto e del consumo energetico dovuti all'impeller viene fatta attraverso la definizione di opportuni gruppi adimensionali (Campolo *et al.*, 2002 [36]). Le condizioni operative del sistema vengono descritte utilizzando il numero di Reynolds definito come:

$$Re = \frac{\rho N D^2}{\mu} \tag{3.1}$$

dove ρ e μ rappresentano densità e viscosità del liquido, N il numero di giri al minuto dell'agitatore e D il diametro dell'agitatore. Il numero di Newton caratterizza invece il consumo energetico del sistema:

$$Ne = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \tag{3.2}$$

dove P è la potenza assorbita, calcolata come prodotto della velocità angolare e del momento torcente che agisce sulle pale e sull'albero dell'agitatore:

$$P = \boldsymbol{\omega} \int_A \boldsymbol{r} \times (\boldsymbol{\tau} \cdot d\boldsymbol{A}) \tag{3.3}$$

Nagata (1975) [37] ha ricavato formule empiriche per rappresentare il consumo energetico in funzione delle condizioni operative del sistema che nella forma generale si esprimono come:

$$Ne = \frac{A}{Re} + B\left(\frac{10^3 + 0,6 f Re^{\alpha}}{10^3 + 1,6 f Re^{\alpha}}\right)^p \tag{3.4}$$

dove A, B, f, α e p sono coefficienti stimati in base alle caratteristiche geometriche del sistema. In un regime pienamente turbolento quale quello caratteristico del nostro sistema ($Re > 10^4$), ci aspettiamo un valore di Ne indipendente dal numero di Reynolds. Il numero di Newton consente di quatificare l'energia spesa per mantenere l'agitazione ma non dà indicazioni sull'effetto prodotto.

La capacità di miscelazione per un *impeller* (Campolo *et al.*, 2002 [38]) può essere stimata calcolando il flusso movimentato dallo stesso (*discharge flow*):

$$q_d = \int_A \rho \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{A} \tag{3.5}$$

dove l'area di riferimento A corrisponde alla minima superficie cilindrica che racchiude le pale dell'agitatore. Nel caso di un gruppo di agitazione posto in prossimità del fondo (vedi figura 3.1), per il quale ci si aspetta flusso radiale, la superficie di riferimento può essere presa come superficie cilindrica che si estende fino al fondo del reattore. L'entità del flusso movimentato in prossimità dell'*impeller* è descritta dal (*discharge flow number*), numero definito come:

$$N_{q_d} = \frac{q_d}{ND^3} \tag{3.6}$$

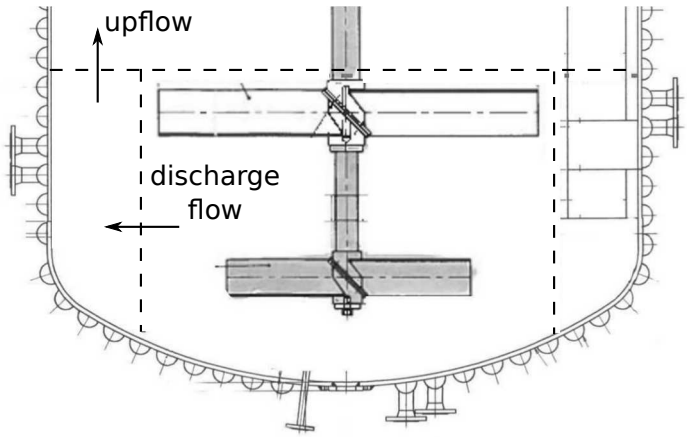


Figura 3.1: Superfici dei volumi di controllo utilizzati per il calcolo dei flussi radiali e verticali movimentati dall'*impeller*.

Nelle zone più lontane dall'agitatore dove prevale l'effetto di trascinamento del fluido da parte di quello direttamente movimentato dall'*impeller* si può quantificare invece la capacità di mescolamento calcolando il flusso di massa diretto verso l'alto attraverso una qualsiasi sezione normale all'asse di rotazione:

$$q_{up} = \int_{A_z} \rho \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{A_z} = \int_{A^+} \rho v_z \cdot dA_z \tag{3.7}$$

dove ρ [kg/m^3] è la densità del fluido, $A^+ = \{d\boldsymbol{A_z} \in \boldsymbol{A_z} \mid \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{A_z} > 0\}$ è la porzione di superficie in cui la componente di velocità v_z è positiva.

3.1.2 Implementazione del modello

Il *software* scelto per le nostre simulazioni è il pacchetto commerciale StarCD®, nella sua versione 4.08. Il codice risolve le equazioni di conservazione della massa e della quantità di moto (equazioni di Navier-Stokes

3.8 e 3.9) scritte in forma mediata secondo Reynolds.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u_j) = s_m \tag{3.8}$$

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j u_i - \tau_{ij}) = -\frac{p}{\partial x_i} + s_i \tag{3.9}$$

Per caratterizzare il tipo di fluido simulato (newtoniano o non newtoniano) è necessario definire una relazione costitutiva che leghi il tensore degli sforzi ai gradienti di velocità. Allo stesso tempo è necessario esplicitare i termini sorgente sia per la massa s_m che per la quantità di moto s_i. Le condizioni al contorno sono (i) adesione del fluido alle pareti (no-slip) del reattore e dell'*impeller* e (ii) superficie libera indeformabile (taglio nullo) all'intefaccia aria acqua. Poiché il flusso è turbolento, è stato utilizzato un modello k-epsilon accoppiato con una formulazione algebrica per le leggi di parete per risolvere il campo di moto in prossimità delle superfici solide (pareti del reattore e dell'agitatore). Questo modello di turbolenza mantiene bassi i tempi di calcolo e permette di ottenere risultati accurati per il flusso se la griglia computazionale è sufficientemente risolta (Ranade, Joshi & Marathe, 1989; Bartels, Breuer & Durst, 2000 [39]).

Per simulare il movimento rotatorio del gruppo di agitazione, vengono trattati in StarCD® mette a disposizione sia la tecnica *multiple frame of reference* (MFR) che quella della *sliding mesh* (SM). Nel primo caso l'equazione di conservazione della quantità di moto viene modificata per tener conto delle forze centrifuga e di Coriolis, aggiungendo termini sorgente corrispondenti a queste forze nelle relative equazioni. La tecnica viene applicata sia nei casi in cui è l'intero dominio a ruotare, sia per simulare la rotazione di una parte di esso, nel nostro caso la porzione di griglia computazionale che contiene l'agitatore. Il moto relativo è gestito trasformando le componenti di velocità sulle celle adiacenti l'interfaccia tra i blocchi che ruotano con diversa velocità angolare. L'approssimazione introdotta da questa tecnica viene limitata mediando su tutta la circonferenza i flussi su entrambi i lati dell'interfaccia.

Nel caso della *sliding mesh* invece la griglia di calcolo ruota permettendo di ridefinire la posizione relativa di vertici e celle appartenenti alla parte mobile e fissa in modo dinamico nel tempo. Questo tipo di movimento necessita della modifica, ad ogni *timestep*, della connettività tra le celle ai lati dell'interfaccia. Nel caso più generale non è necessario che ci sia una corrispondenza uno ad uno tra le celle in quanto l'accoppiamento viene fatto sovrapponendo le interfacce di una o più di esse.

Le simulazioni che si basano sulla tecnica della *sliding mesh* sono generalmente più accurate ma richiedono un maggiore sforzo computazionale e spesso, per far fronte a questo problema, si ricorre a griglie di calcolo meno definite ed intervalli di discretizzazione temporale più ampi. Esiste tuttavia un limite a questo processo, dettato dal criterio di *Courant-Friedrichs-Lewy* (CFL) per la convergenza degli schemi di discretizzazione delle equazioni

differenziali, se espliciti:

$$C_{FL} = \frac{u \triangle t}{\triangle x} < 1 \tag{3.10}$$

dove C_{FL} è il numero di Courant-Friedrichs-Lewy, u la velocità locale, $\triangle t$ l'intervallo temporale scelto per l'avanzamento della simulazione e $\triangle x$ la dimensione delle celle della griglia di calcolo. La scelta della risoluzione spaziale della griglia di calcolo è un aspetto critico: è opportuno raffinare la *mesh* nei punti in cui ci si aspettano elevati valori dei gradienti di velocità, soprattutto nel caso in cui si utilizzino griglie non strutturate. Questo processo di raffinamento è fondamentale per garantire la'accuratezza di calcolo e per produrre risultati che siano indipendenti dalla *mesh* computazionale.

In questo lavoro abbiamo ricostruito ed analizzato il campo di moto all'interno del reattore di cristallizzazione R0930 per valutare se il grado di miscelazione prodotto dal gruppo di agitazione è sufficiente per tenere in sospensione i sali che si vengono a formare. Sono state effettuate simulazioni monofase, trascurando la presenza di cristalli e la riduzione del volume di liquido nel tempo, in quanto questa è la condizione peggiore in cui si può trovare il sistema per quanto riguarda la sedimentazione (particella singola e viscosità minima).

3.2 Geometria del sistema

Il reattore R0930 è un reattore *batch*, ad agitazione continua, di volume pari a 16000 litri, equipaggiato con tre frangionda disposti a 120° (figura 3.2).

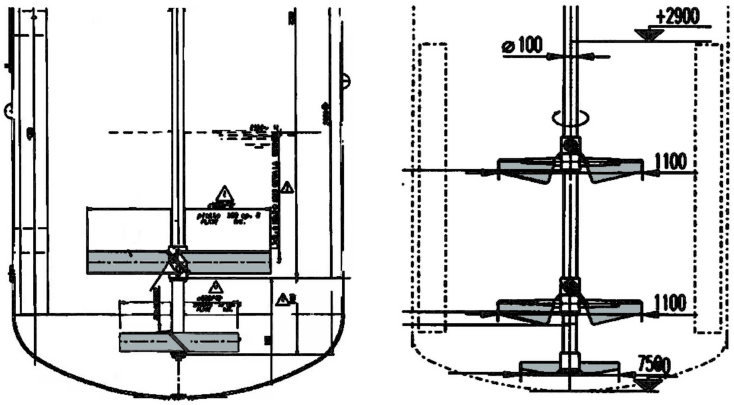


Figura 3.2: Geometria delle pale dell'*impeller* nelle due configurazioni studiate.

Il gruppo di agitazione presenta originariamente due serie di pale, una superiore e di dimensioni maggiori composta da quattro pale piatte, inclinate

di 45°, ed una inferiore con le stesse caratteristiche ma di dimensioni inferiori (figura 3.2). Questa serie di pale al fondo è stata inserita in un momento successivo alla messa in opera dell'impianto per cercare di risolvere i problemi di sedimentazione al fondo.

Il grado di accuratezza con il quale il *software* consente di risolvere la fluidodinamica del sistema dipende fortemente dalla modellizzazione della geometria. L'intero volume di liquido all'interno del reattore è stato suddiviso in sottodomini (celle) sui quali StarCD® risolve le equazioni di conservazione di massa e quantità di moto. Il *software* è in grado di gestire celle di diversa forma (esaedri, tetraedri, prismi, piramidi...) ma si è deciso di utilizzare celle il più regolari possibile, nello specifico esaedriche, per minimizzare l'insorgere di errori dovuti a geometrie complesse. In figura 3.3 sono riportate le *mesh* utilizzate per due le diverse tipologie di *impeller* studiate.

Nella parte sinistra è raffigurata la griglia scelta per il reattore R0930 nella sua configurazione originale. La *mesh* ricavata si compone di 389863 celle.

Nella parte destra vediamo invece il gruppo di agitazione che, a seguito di una prima analisi della fluidodinamica del sistema, è stata proposta in sostituzione dell'originale. È stato infatti considerato un gruppo di agitazione alternativo costituito da tre *impeller*, di diametro pari a 1.1 metri, posto ad una distanza dal fondo pari a 15 centimetri. Questa configurazione è mostrata in figura a destra. La griglia di calcolo si compone di 274085 celle.

Nelle fasi inziali del processo, tutte le serie di pale risultano immerse nel liquido, contribuendo quindi alla miscelazione del sistema. Al termine della cristallizzazione, essendo evaporata l'acqua presente nel reattore, il livello del liquido scende al di sotto della serie superiore di pale della nuova configurazione, mentre quella originaria risulta ancora interamente immersa. Nelle fasi finali della cristallizzazione quindi, solo la serie superiore di pale della nuova configurazione non contribuisce alla miscelazione del sistema, in considerazione del fatto che la sua posizione serve solamente a garantire la miscelazione della parte alta ad inizio processo.

La scelta di un approccio di tipo *sliding mesh* ha imposto un limite al numero di celle da utilizzare per la discretizzazione del dominio per il contenimento dei tempi di calcolo. Particolare attenzione è stata posta nel raffinare la mesh nelle zone in cui sono attesi elevati valori dei gradienti di velocità, come per esempio la zona delle pale. In figura 3.3, la distinzione di colore tra le celle indica le zone in cui è suddiviso il volume di controllo: la parte blu corrisponde alla griglia che ruota per simulare il movimento dell'agitatore; la parte arancione identifica quella che rimane invece fissa. In rosso sono evidenziate le pale degli agitatori e i tre frangionda laterali. Le dimensioni caratteristiche del sistema sono riassunte in tabella 3.1.

Lo studio della fluidodinamica del reattore è stato realizzato per le due configurazioni originale e modificata utilizzando dapprima il *multiple frame of reference* per ottenere in tempi di calcolo ridotti una approssimazione del campo di moto sviluppato; in una seconda fase si è utilizzata la *sliging mesh*

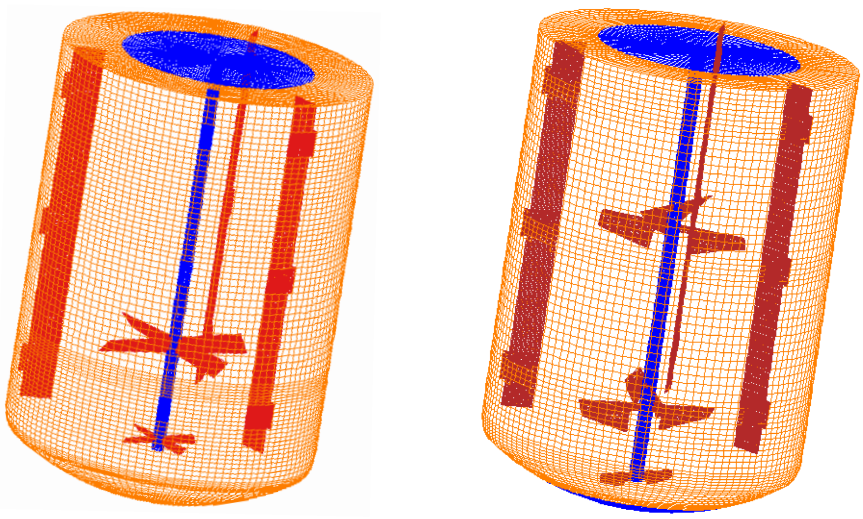


Figura 3.3: Mesh di calcolo utilizzata per la modellizzazione fluidodinamica del reattore *batch*: configurazione iniziale (sinistra) e modificata (destra).

		2-blade impeller	3-blade impeller
Diametro reattore [mm]	T	1200	1200
Altezza del liquido [mm]	H	3400	3400
Volume [l]	V	14500	14500
Numero pale	n_B	2x4	2x4 + 1x2
Diametro *impeller* [mm]	D	650	550
		325	375
Altezza pale [mm]	b	150	150
Distanza dal fondo [mm]	C	150	50
Velocità [rpm]	N	66 - 80 - 100	80
Numero frangionda	n_b	3 a 120°	3 a 120°
Dimensioni frangionda [mm]	B_h x B_w	2000x150	2000x150

Tabella 3.1: Dimensioni caratteristiche del sistema di agitazione pre e post modifica.

per raffinare la soluzione riproducendo l'evoluzion del campo di moto per un giro di *impeller*, tenendo conto dell'effettiva ed istantanea posizione dello stesso rispetto ai frangionda.

I risultati che vengono presentati sono stati ottenuti mediando il campo di moto in direzione θ e possono essere considerati rappresentativi del campo di moto medio su un piano verticale in un intervallo di tempo pari ad un

giro dell'*impeller*.

Per la configurazione iniziale del reattore, sono state fatte simulazioni a velocità crescente (66, 80 e 100 rpm), per verificare se un aumento della stessa potesse migliorare la miscelazione al fondo. La condizione iniziale è quella di fluido fermo nell'intero domino. L'interfaccia acqua/aria è stata modellata come superficie libera indeformabile (v_z=0, $\frac{dv_\theta}{dr} = \frac{dv_r}{d\theta} = 0$). In corrispondenza della parete interna del reattore è stata imposta la condizione di *"no-slip"* (v_r=v_z=v_θ=0).

In tabella 3.2 sono riportate le condizioni operative simulate ed il relativo valore del numero di Reynolds calcolato secondo l'equazione 3.1. Le prime tre righe si riferiscono all'agitatore nella configurazione originale, l'ultima si riferisce alla configurazione modificate. In quest'ultimo caso è stata fatta un'unica simulazione ad un numero di giri pari a 80 rpm per rispecchiare le reali condizioni operative del sistema e confrontarle con valori di riferimento relativi al caso precedente.

N [rpm]	ρ [kg/m^3]	D [m]	μ [Pa·s]	Re
66	1100	1,3	0,8x10^{-3}	2,6x10^6
80	1100	1,3	0,8x10^{-3}	3,1x10^6
100	1100	1,3	0,8x10^{-3}	3,9x10^6
80	1100	1,1	0,8x10^{-3}	2.2x10^6

Tabella 3.2: Condizioni operative e relativi valori del numero di Reynolds.

3.3 Analisi dei risultati

I risultati relativi al campo di moto calcolato sono stati rappresentati utilizzando le linee di flusso (*streamlines*) ottenute come isocontorno della funzione scalare ψ (*streamfunction*). A queste curve abbiamo affiancato la raffigurazione delle componenti del vettore velocità sul piano verticale, ottenute mediando un campo istantaneo in direzione azimutale. Le *streamlines* sono curve tangenti in ogni punto al vettore velocità ed in un dominio bidimensionale rappresentano le curve di livello della funzione di flusso ψ (Knight e Mallison, 1995 [40], Xu *et al.*, 2011 [41]). Esse indicano la traiettoria seguita da qualsiasi elemento fluido che all'istante t si trovi sulle curve stesse. La funzione di flusso ψ è legata al campo di velocità dalla seguente relazione:

$$\boldsymbol{v} = \nabla\psi \times \boldsymbol{i_z} = \boldsymbol{i_x}\frac{\partial\psi}{\partial y} - \boldsymbol{i_y}\frac{\partial\psi}{\partial x} \tag{3.11}$$

dove x e y sono coordinate ortogonali nel piano e z è la direzione perpendicolare al piano stesso. Possiamo quindi esprimere le componenti del vettore **v** come:

$$v_x = \frac{\partial\psi}{\partial y} \tag{3.12}$$

$$v_y = -\frac{\partial \psi}{\partial x} \tag{3.13}$$

La ricostruzione della funzione di flusso viene fatta integrando in forma discreta le equazioni precedenti:

$$\psi(y + \triangle y) = \psi(y) + v_x \triangle y \tag{3.14}$$

$$\psi(x + \triangle x) = \psi(x) - v_y \triangle x \tag{3.15}$$

Dall'equazione 3.11 notiamo come il vettore velocità **v** risulti perpendicolare al vettore $\nabla\psi$. Dato che $\nabla\psi$ è perpendicolare alle curve di livello (isovalore) del campo ψ, **v** deve necessariamente essere tangente in ogni punto alle linee di flusso. La loro rappresentazione sul piano verticale permette quindi l'analisi del moto di circolazione generato dall'*impeller* in direzione alto-basso all'interno del reattore.

I dati tridimensionali ottenuti dalle simulazioni sono stati estratti per interpolazione in corrispondenza di una griglia di punti (25x70) distanziati 50 mm l'uno dall'altro, in corrispondenza di diverse sezioni assiali del reattore. I dati sono stati mediati rispetto alla direzione angolare per ottenere un profilo verticale medio del moto del fluido.

Dato che la griglia si riduce ad un dominio discreto e regolare, l'integrazione delle equazioni 3.12 e 3.13 per il calcolo di ψ viene ricondotto a quanto riportato in tabella 3.3. Il valore iniziale della funzione di flusso viene scelto arbitrariamente poiché per l'equazione 3.11 quello a cui siamo interessati sono le variazioni di ψ e non il suo valore assoluto.

...	...	...
$\psi(0,1) = \psi(0,0) + v_x(0,1) \cdot \triangle y$	$\psi(1,1) = \psi(0,1) - v_y(1,1) \cdot \triangle x$	...
$\psi(0,0) = 0$	$\psi(1,0) = \psi(0,0) - v_y(1,0) \cdot \triangle x$	...

Tabella 3.3: Schema di discretizzazione per il calcolo del campo di flusso.

La rappresentazione dei campi di moto relativi alle simulazioni effettuate è riportata nelle figure 3.4-3.6 (parte destra). Sono raffigurati i vettori di velocità sul piano verticale, ottenuti mediando in ogni punto le componenti v_x e v_y rispetto alla coordinata angolare (parte sinistra). Le figure visualizzano i risultati delle simulazioni effettuate per la configurazione originale dell'agitatore, rotante alle tre diverse velocità indicate in tabella 3.2.

Una prima analisi qualitativa dei campi di velocità ci consente di osservare come ad un aumento dei giri dell'agitatore non corrisponda un miglioramento delle condizioni di mescolamento al fondo. questo aspetto è critico per la conduzione dell'impianto dato che è stata osservata deposizione di solidi al fondo. Le linee di flusso sembrano allontanarsi rispetto al fondo del reattore all'aumentare della velocità di rotazione, definendo una zona via via più ampia di bassa velocità. La conferma del basso grado di mescolamento al

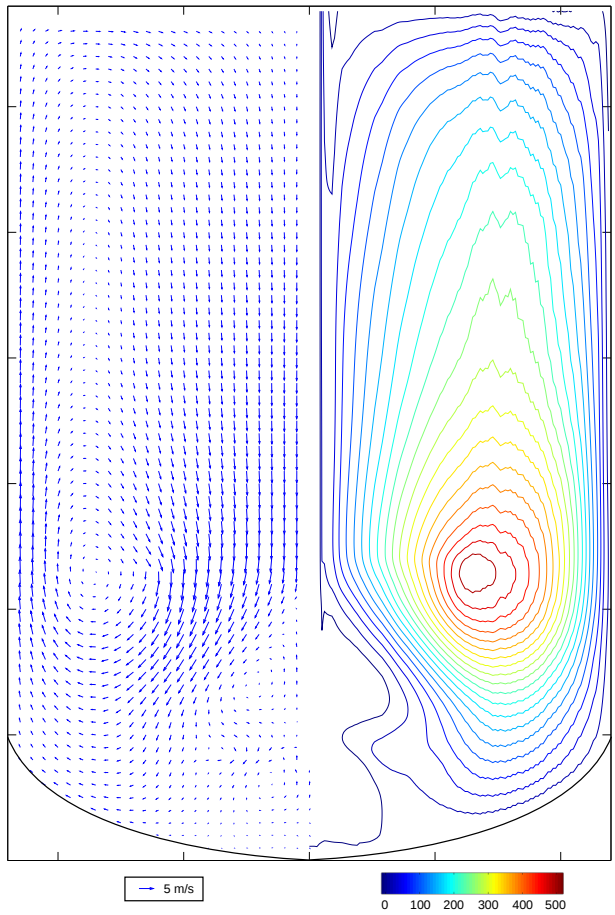


Figura 3.4: Vettori di velocità e linee di flusso su sezione verticale ($\omega = 66$ rpm, configurazione originale dell'*impeller*).

fondo è data dalla rappresentazione dei vettori di velocità, dalla quale si evidenza che la serie inferiore di pale sia poco efficace nel garantire l'agitazione richiesta.

La situazione si modifica se andiamo a valutare i risultati della simulazione realizzata per il nuovo agitatore a tre serie di pale. In figura 3.7 vengono confrontate le linee di flusso generate dalla configurazione originale e modificata, valutate allo stesso numero di giri al minuto (80 rpm). Anche in questo caso l'analisi qualitativa evidenzia come il nuovo *impeller* migliori il grado di mescolamento al fondo.

Nello specifico, il fatto che le curve di livello della funzione di flusso ψ risultino maggiormente ravvicinate rispetto al caso precedente, indica un incremento dei valori locali di velocità di circolazione in direzione alto-basso.

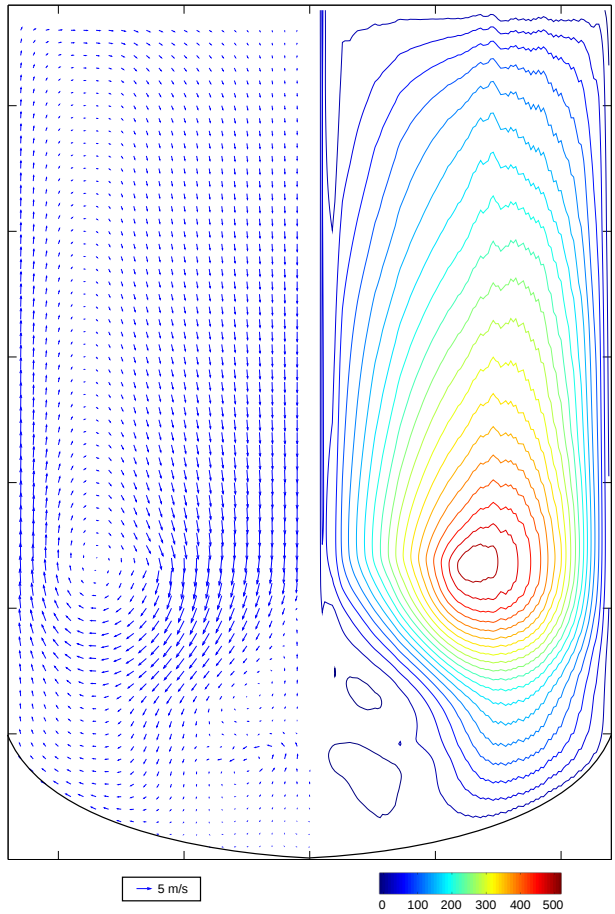


Figura 3.5: Vettori di velocità e linee di flusso su sezione verticale ($\omega = 80$ rpm, configurazione originale dell'*impeller*).

Upflow

Per quantificare la capacità di generare circolazione dal fondo alla superficie dei due sistemi di agitazione abbiamo calcolato il flusso verticale di massa movimentato dall'agitatore, come definito dall'equazione 3.7, attraverso piani orizzontali a crescente distanza dal fondo del reattore. I risultati del calcolo sono visualizzati in figura 3.8 dove sono riportati i grafici relativi alle simulazioni effettuate nella configurazione originaria (schematizzata a sinistra) e alla configurazione modificata (schematizzata a destra). Anche in questo caso si è scelto di interpolare i dati su una griglia di punti distribuiti uniformemente sul piano orizzontale. Per verificare la correttezza

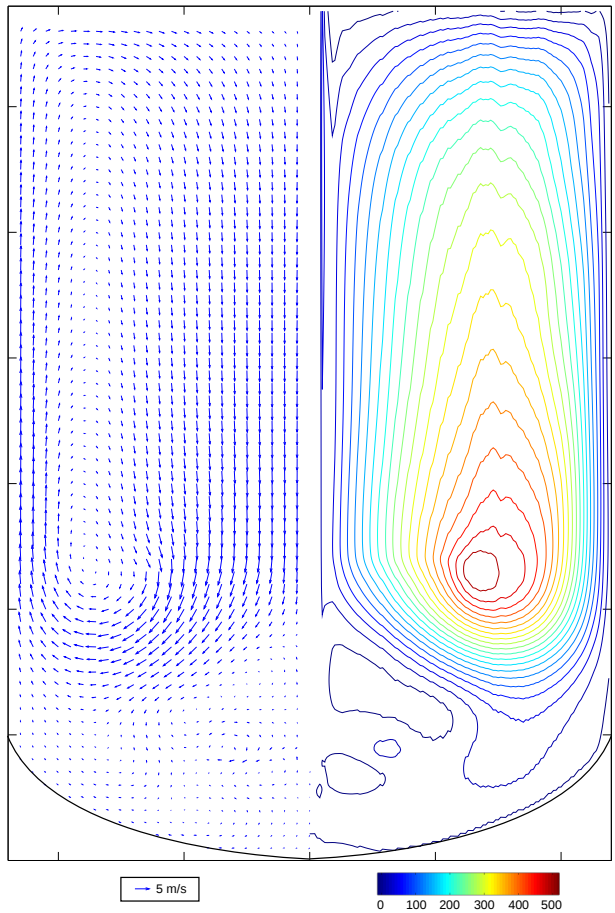


Figura 3.6: Vettori di velocità e linee di flusso su sezione verticale ($\omega = 100$ rpm, configurazione originale dell'*impeller*).

dei risultati si è calcolato anche il flusso diretto verso il basso che in teoria dovrebbe coincidere con quello diretto verso l'alto per la conservazione della massa. In tabella 3.4 si può vedere come questo si verifichi a meno di una percentuale compresa tra l'1% e il 2%; questa differenza è dovuta non tanto alla precisione con la quale è risolta l'equazione di conservazione della massa (10^{-3}) ma alla griglia di interpolazione dei risultati che è stata utilizzata. Dai grafici elaborati (figura 3.8) si deduce come per la configurazione originale il massimo del flusso verticale si verifichi in corrispondenza della serie principale di pale, poste a quota 1200 mm dal fondo. Al di sotto di questa superficie il flusso movimentato si riduce avvicinandosi al fondo. Si evidenzia che in questa zona ad un incremento della velocità di rotazione non corrisponda un aumento del flusso; al contrario questo sembrerebbe addirittura ridursi

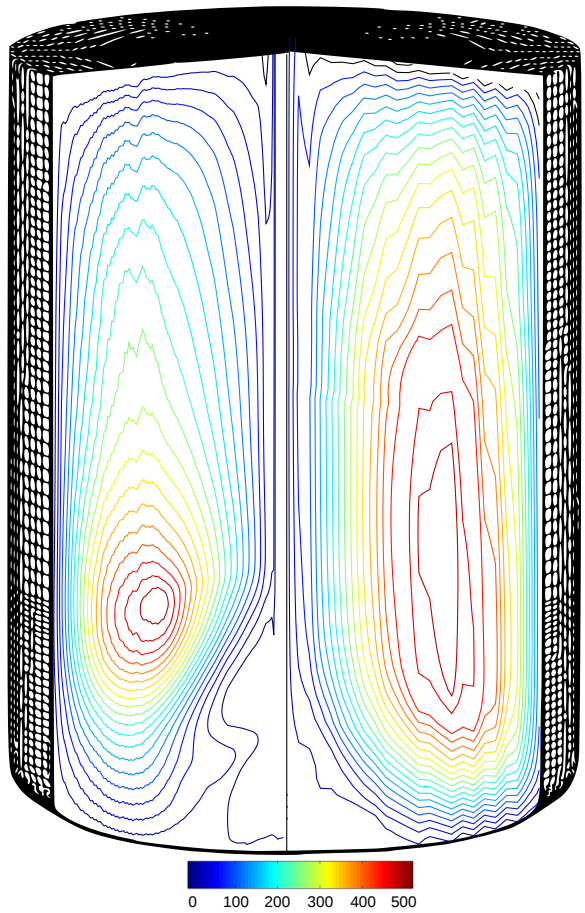


Figura 3.7: Confronto delle linee di flusso tra configurazione originale (sinistra) e modificata (destra) dell'*impeller*.

per una velocità pari a 100 rpm. I risultati di questa simulazione sono in qualche modo confermati dall'esperienza in campo fornita dall'azienda che già in passato aveva provato a portare la velocità dell'*impeller* a 100 rpm per risolvere il problema del deposito dei sali al fondo, senza ottenere i risultati sperati. Anche a causa di una eccessiva rumorosità del gruppo di agitazione e del maggiore consumo energetico si era pertanto scelto di ritornare ad operare al regime di 66 rpm.

Per quanto riguarda la parte di reattore al di sopra dall'agitatore invece, ad un aumento del numero di giri del motore corrisponde effettivamente un incremento del flusso movimentato verticalmente. Questo non risolve tuttavia il problema della sedimentazione che si verifica nel momento in cui

	66 rpm			80 rpm			100 rpm		
z	q_{up}	q_{down}	%	q_{up}	q_{down}	%	q_{up}	q_{down}	%
200	156	-151	3,19	204	-197	3,61	191	-187	2,14
400	496	-493	0,58	690	-688	0,26	486	-481	1,07
600	796	-800	0,45	1023	-1036	1,30	550	-547	0,46
800	1261	-1270	0,74	1559	-1571	0,77	1192	-1200	0,66
1000	1748	-1764	0,92	2245	-2269	1,09	2415	-2435	0,83
1200	1923	-1960	1,91	2559	-2614	2,18	2794	-2841	1,69
1400	1760	-1777	0,96	2310	-2336	1,12	2750	-2775	0,90
1600	1553	-1572	1,19	2047	-2075	1,37	2642	-2669	1,02
1800	1382	-1398	1,19	1856	-1883	1,46	2491	-2517	1,07
2000	1275	-1290	1,15	1729	-1753	1,37	2328	-2356	1,21
2200	1202	-1215	1,08	1590	-1609	1,20	2182	-2212	1,34
2400	1130	-1143	1,13	1462	-1478	1,08	2031	-2058	1,30
2600	1033	-1044	1,09	1371	-1388	1,24	1839	-1860	1,16
2800	915	-926	1,14	1288	-1304	1,24	1636	-1652	0,99
3000	769	-779	1,26	1122	-1135	1,19	1406	-1424	1,30

Tabella 3.4: Calcolo dei flussi di massa in direzione verticale [kg/s] su sezioni orizzontali a quota diversa [mm] e relative percentuale di errore.

i sali raggiungono una zona di basso flusso, al di sotto delle pale principali.

Diverso è il caso del reattore nella configurazione modificata rappresentato dalla linea più a destra. Il confronto con la configurazione originale è stato fatto ad una velocità di 80 rpm. Il nuovo agitatore migliora notevolmente la movimentazione verticale del flusso rispetto all'*impeller* originario ruotante a 100 rpm. L'incremento della miscelazione nella parte bassa è significativo.

Configurazione	N [rpm]	q_{up} [kg/s]	V [m^3]	t_r [s]
Originale	66	1923,3	14	8,01
Originale	80	2559,1	14	6,02
Originale	100	2794,2	14	5,51
Modificata	80	3186,4	14	4,83

Tabella 3.5: Stima del tempo di mescolamento verticale dell'intero volume fluido.

Per avere un'ulteriore misura di quello che è il grado di mescolamento verticale del sistema abbiamo calcolato il tempo di circolazione t_r (*blend time*), valutato come rapporto tra la massa di fluido nel reattore e la portata

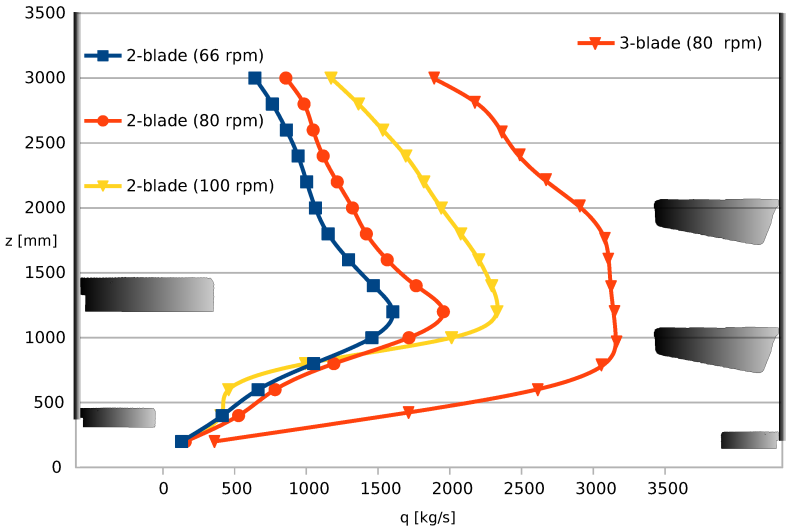


Figura 3.8: Confronto dei flussi movimentati verso l'alto dalle due tipologie di *impeller*. *Impeller* originario a sinstra, *impeller* modificato a destra.

massima movimentata in direzione verticale:

$$t_r = \frac{V\rho}{q_{up}} \tag{3.16}$$

Anche questo dato conferma come la nuova configurazione dell'agitatore migliori il grado di mescolamento del sistema. A parità di velocità angolare infatti, il tempo di mescolamento si riduce da 6.02 a 4.83 secondi.

Discharge Flow

Il flusso movimentato in direzione radiale dall'agitatore è stato calcolato secondo l'equazione 3.5. La superficie di riferimento è in questo caso la minima superficie cilindrica che contiene le pale dell'agitatore e si estende fino al fondo del reattore. Anche in questo caso il campo tridimensionale è stato mappato su una griglia regolare cilindrica di raggio pari a quello delle pale dell'agitatore. Il flusso generato radialmente interagisce con il fluido circostante in funzione delle caratteristiche geometriche del sistema e genera il flusso verso l'alto, fondamentale per definire il mescolamento del sistema. Per confrontare le diverse simulazioni, riportiamo in tabella 3.6 il calcolo del *discharge flow number* (equazione 3.6); i risultati ottenuti trovano riscontro con i dati di letteratura analizzati (Campolo *et al.*, 2002 [36] e [38]). Il valore più elevato di N_{qd} conferma come la nuova configurazione migliori il grado di mescolamento grazie ad un miglior trasferimento della quantità di moto

tra *impeller* e fluido.

N [rpm]	q_d [kg/s]	Re	N_{qd}
66	1235,9	2,6x10^6	0,46
80	1503,9	3,1x10^6	0,47
100	1812,3	3,9x10^6	0,45
80	1653,4	2,2x10^6	0,51

Tabella 3.6: Calcolo della portata di massa in direzione radiale e del relativo *discharge flow number*.

Potenza

La potenza assorbita dall'agitatore è stata calcolata come indicato dall'equazione 3.3. Inoltre è stato definito il gruppo adimensionale rappresentativo del consumo energetico del sistema, secondo l'equazione 3.2. In tabella 3.7 sono riportati i risultati dei calcoli, confrontati con il valore ricavato dalla relazione empirica (3.4) proposta da Nagata. I dati sono coerenti con

N [rpm]	Re	Torque Blades [Nm]	Torque Shaft [Nm]	Power [kW]	Ne	Ne Nagata
66	2,6x10^6	630	1,32	4,36	0,80	0,93
80	3,1x10^6	910	1,52	7,66	0,79	0,93
100	3,9x10^6	1530	1,48	16,04	0,85	0,93
80	2,2x10^6	920	1,52	8,06	0,83	0,85

Tabella 3.7: Calcolo della potenza assorbita e del *power number*.

quanto riportato in letteratura (Campolo *et al.*, 2002 [36] e [38], Nagata, 1975 [37]), in particolare, il valore del *power number* non varia sensibilmente al crescere del numero di Reynolds, come ci si aspetta per valori di Re>10^4. L'efficienza di pompaggio del sistema, definita come il flusso generato per unità di potenza spesa, può essere calcolata (tabella 3.8) come rapporto tra i due gruppi adimensionali N_{qd} e N_e:

$$\eta = \frac{N_{qd}}{N_e} \tag{3.17}$$

Dalle simulazioni effettuate risulta che il nuovo agitatore, oltre a favorire maggiormente la miscelazione, sfrutta meglio l'energia all'albero per trasformarla in circolazione del fluido.

N [rpm]	N_{qd}	Ne	η
66	0,46	0,80	0,58
80	0,47	0,79	0,59
100	0,45	0,89	0,51
80	0,51	0,83	0,61

Tabella 3.8: Efficienza di pompaggio dell'agitatore.

Analisi qualitativa della sedimentabilità di particelle

La criticità maggiore evidenziata nel sistema industriale di agitazione risiede nella sedimentazione al fondo dei cristalli di sale. Una particella che sedimenta in un fluido in quiete per effetto della gravità viene accelerata finché la forza resistente (*drag*) bilancia quella gravitazionale (Perry, 1999 [23]). Da questo punto in poi la particella si muove verso il basso ad una velocità costante u_t (velocità terminale o di sedimentazione) che si può esprimere come:

$$u_t = \sqrt{\frac{2gm_p(\rho_p - \rho)}{\rho\rho_p A_p C_D}} \tag{3.18}$$

dove m_p è la massa della particella, ρ_c la sua densità, ρ la densità del fluido, C_D il coefficiente di *drag* e A_p la proiezione della superficie della particella su un piano ortogonale alla direzionale di moto. Per particelle sferiche di diametro d_p, l'equazione 3.18 diventa:

$$u_t = \sqrt{\frac{4gd_p(\rho_p - \rho)}{3\rho C_D}} \tag{3.19}$$

Il regime di moto a cui è sottoposta la particella viene definito in base al numero di Reynolds della particella, dipendente dalle caratteristiche del fluido e dalla geometria della particella:

$$Re_p = \frac{d_p|u - u_t|\rho}{\mu} \tag{3.20}$$

ρ e μ sono densità e viscosità del fluido, $|u - u_t|$ la velocità relativa tra fluido e particella, d_p indica il diametro della particella. Assumendo che la particella si trovi in un regime pienamente turbolento (caratterizzato da $1000<Re_p<350000$) il coefficiente di *drag* vale 0.445 e l'equazione 3.19 diventa:

$$u_t = 1.73\sqrt{\frac{gd_p(\rho_p - \rho)}{\rho}} \tag{3.21}$$

La velocità di sedimentazione calcolata ipotizzando una particella sferica e regime pienamente turbolento permette di stimare in modo conservativo (per eccesso) la velocità di sedimentazione per i cristalli che si formano nel *batch*. Il coefficiente di *drag* è inferiore per particelle sferiche piuttosto che per forme più complesse e diminuisce all'aumentare del Reynolds di particella.

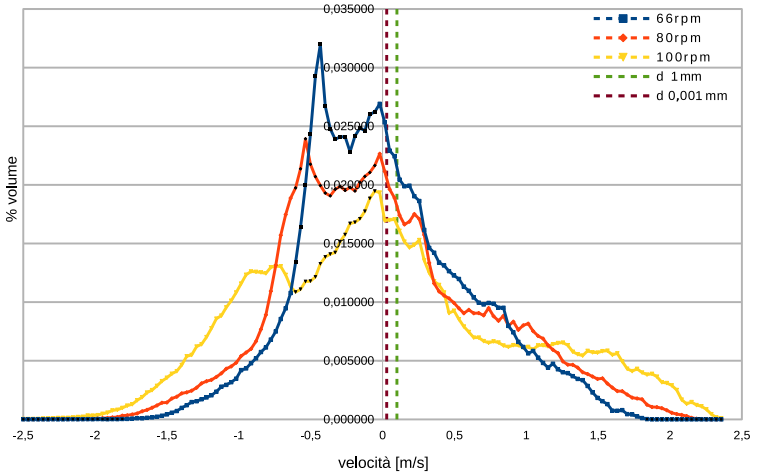


Figura 3.9: Distribuzione statistica delle componenti verticali di velocità, pesata secondo il volume, per la configurazione originaria di *impeller*. Le linee blu, rossa e gialla corrispondono a velocità di rotazione crescenti.

Per ottenere una valutazione del tutto preliminare dell'efficacia dell'*impeller* nel mantenere in sospensione i cristalli che si formano all'interno del reattore nella fase di cristallizzazione, abbiamo impostato un confronto tra il valore della velocità di sedimentazione u_t di un cristallo isolato e la componente verticale di velocità calcolata all'interno del reattore per il fluido monofase, corrispondente alla soluzione iniziale, priva di cristalli. Nelle condizioni di reale funzionamento dell'apparecchiatura, per effetto dell'evaporazione dell'acqua e della progressiva nucleazione e l'accrescimento di cristalli, la soluzione si popolerà di cristalli che, alla fine processo, porteranno ad una frazione di solido dell'ordine del 10% in peso (frazione volumetrica di solido$<$5%). La presenza di solidi in fase sospesa determinerà la variazione delle proprietà del fluido multifase agitato dall'*impeller* (incremento della densità e della viscosità rispetto ai valori iniziali) con conseguente variazione del campo di moto all'interno del reattore. Tuttavia,la possibilità di mantenere l'omogeneità della sospensione sin dalle prime fasi del processo di concentrazione è un prerequisito per poter creare le condizioni ideali per il regolare accrescimento dei cristalli all'interno del *batch*. Affinché singoli cristalli possano essere mantenuti in sospensione nel volume del reattore la velocità ascendente del fluido deve essere superiore alla velocità di sedimentazione.

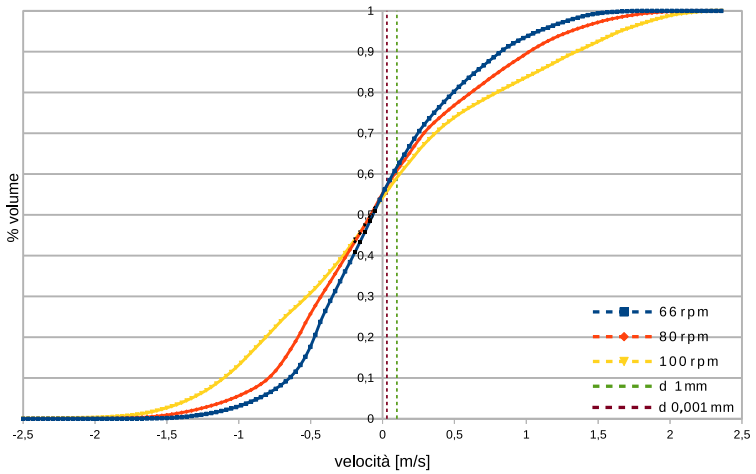


Figura 3.10: Distribuzione statistica cumulata delle componenti verticali di velocità, pesata secondo il volume, per la configurazione originaria di *impeller*. Le linee blu, rossa e gialla corrispondono a velocità di rotazione crescenti.

La velocità di sedimentazione del cristallo isolato rappresenta una soglia di riferimento semplice ma solo indicativa della velocità del fluido visto che in presenza di cristalli non isolati bisognerebbe valutare anche l'effetto di mutua interferenza (Faroughi *et al.*, 2014 [43]).

In figura 3.9 è riportato il confronto tra la distribuzione volumetrica delle componenti verticali di velocità nel reattore ricavate per la configurazione originaria rotante alle tre velocità (66, 80 e 100 rpm) e per la nuova configurazione (80 rpm). Le linee verticali tratteggiate rappresentano rispettivamente i valori di u_t calcolati per cristalli di diametro 1 mm e 0.001 mm.

In figura 3.10 è riportata la cumulata della distribuzione volumetrica. Dall'analsi delle distribuzione emerge che il 55% circa del volume del reattore è caratterizzato da un valore negativo della componente di velocità verticale, ad indicare che in una percentuale di volume superiore al 50%, il trascinamento del fluido e la gravità promuovono la precipitazione. All'aumentare della velocità di rotazione diminuisce la probabilità che le particelle sedimentino. Mentre la mediana della distribuzione risulta spostata verso valori negativi di velocità, la media calcolata è pari a zero, dato che il campo di moto è caratterizzato da flusso totale verticale nullo.

La stessa analisi è stata fatta per l'agitatore nella nuova configurazione: confrontando il complemento a 1 della distribuzione volumetrica cumulata, come visibile in figura 3.11. Questo grafico indica la frazione di volume in cui la velocità verticale supera un certo valore di soglia, qui rappresentato dai valori estremi delle velocità di settling. Confrontando i profili relativi

alle diverse configurazioni dell'agitatore, alla stessa velocità di rotazione (80 rpm), è evidente il miglioramento dovuto alle modifiche apportate. Sia per le particelle più piccole che per quelle di diametro maggiore, cresce la probabilità di trovarsi in zone del reattore in cui la velocità del fluido sia in grado di mantenerle in sospensione. Questo incremento è dell'ordine del 8-10% rispetto alla geometria originale del sistema.

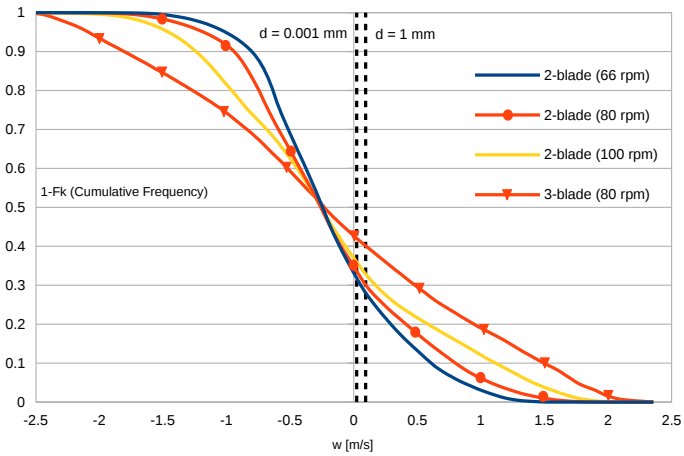


Figura 3.11: Complemento ad 1 della distribuzione statistica cumulata delle componenti verticali di velocità, pesata secondo il volume.

Il risultato evidenziato dall'analisi delle distribuzioni volumetriche di velocità è supportato dal calcolo dei profili di velocità verticale, mediati in direzione azimutale. La figura 3.12 confronta i profili medi di velocità verticale ottenuti per la configurazione originale (a sinistra) e quella di nuova installazione (a destra). Si può notare da un lato come per la nuova configurazione aumenti il modulo della componente di velocità verticale sia nelle zone di *upflow* che di *downflow*. Dall'altro lato, è evidente come al fondo si riduca la zona di bassa velocità verticale che era la causa dei problemi di sedimentazione riscontrati in campo.

Anche alla luce dei risultati ottenuti dalla modellazione fluidodinamica del reattore l'azienda ha deciso di sostituire il gruppo di agitazione.

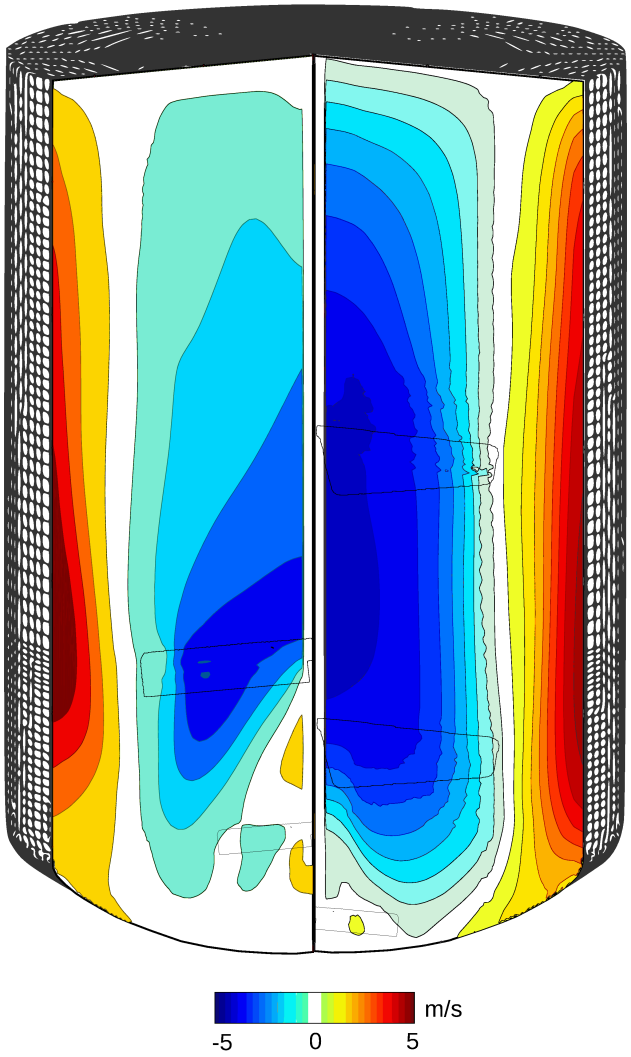


Figura 3.12: Confronto tra i profili mediati rispetto alla coordinata angolare della componente verticale di velocità.

4

Modello della cristallizzazione

La cristallizzazione è uno dei principali processi industriali utilizzati per la separazione e la purificazione di sostanze presenti all'interno di miscele. Nell'azienda oggetto di studio, la cristallizzazione viene impiegata per separare i sali meno solubili (NaCl e Na_2SO_4) dalla soluzione formata dai residui di lavorazione delle linee di prodotto principali (Iomeprolo e Iodoftal), contenente sali di iodio (principalmente ioduro di sodio) che devono essere recuperati e riutilizzati nel processo. Lo scopo primario della cristallizzazione è quello di massimizzare la resa di separazione della componente solida, favorendo la formazione di cristalli di sale privi di impurità e con caratteristiche dimensionali (CSD - *Crystal Size Distribution*) idonee a promuovere la separazione nel processo di trattamento a valle.

La cristallizzazione di un sale in soluzione avviene per nucleazione ed accrescimento delle particelle solide. Entrambi questi fenomeni dipendono dal grado di sovrasaturazione del sistema, ovvero dalla differenza tra la concentrazione di soluto in soluzione C [kg/kg soluzione] e la sua solubilità alla temperatura di processo C_{sat}:

$$\triangle C = C - C_{sat} \tag{4.1}$$

Nucleazione e crescita dei cristalli possono quindi realizzarsi solamente in presenza di una soluzione sovrasatura, per la quale $\triangle C$ assume un valore positivo. In ambito industriale questa condizione si ottiene attraverso due processi alternativi:

1. evaporazione del solvente con conseguente aumento della concentrazione di soluto in soluzione;

2. abbassamento della temperatura del sistema allo scopo di ridurre la solubilità del soluto.

Raggiunto il punto di saturazione iniziano a formarsi i primi cristalli solidi per nucleazione spontanea all'interno della soluzione o per nucleazione eterogenea in presenza di particelle (*seeding*). I meccanismi alla base della nucleazione omogenea possono essere ricondotti alla somma di tre componenti distinte [23]:

1. nucleazione spontanea (B_{ss});

2. nucleazione per contatto con le superfici del sistema quali pareti e pale dell'*impeller* (B_e);

3. nucleazione per contatto tra particelle già formate (B_c).

Il tasso globale di nucleazione B, espresso come numero di cristalli che si formano per unità di volume nell'unità di tempo, viene quindi definito come somma delle tre componenti appena citate:

$$B = B_{ss} + B_e + B_c \tag{4.2}$$

Per quanto riguarda le apparecchiature industriali che lavorano generalmente a bassi valori di supersaturazione e dove i cristalli formatisi vengono mantenuti in sospensione da un gruppo di agitazione, il meccanismo di nucleazione principale è quello per contatto. Il tasso di nucleazione omogenea B, in assenza di cristalli già formati, viene espresso in funzione della supersaturazione secondo un'espressione della forma:

$$B = k_b \triangle C^b \tag{4.3}$$

dove la constante di nucleazione k_b [$\#\ m^{-3}s^{-1}$] e l'ordine b sono caratteristici della specie in soluzione. I nuclei così formatisi sono la struttura base su cui i cristalli accrescono le proprie dimensioni grazie a due meccanismi consecutivi: il trasporto di soluto dalla soluzione alla superficie dei cristalli e la successiva integrazione dello stesso all'interno di cristalli solidi già formati.

Indicata con L [μm] la dimensione caratteristica dei cristalli, possiamo definire il tasso di crescita delle particelle G [μm/s] come:

$$G = \lim_{\triangle t \to 0} \frac{\triangle L}{\triangle t} = \frac{dL}{dt} \tag{4.4}$$

Lo studio del fenomeno della cristallizzazione risulta particolarmente complesso perché necessita la conoscenza simultanea dei processi di nucleazione e crescita oltre che dei fenomeni di trasporto di massa e calore. Lo studio più completo in tal senso è stato proposto da Randolph e Larson, 1988 [44], i quali hanno sviluppato un modello applicabile ai cristallizzatori continui. Nel loro lavoro, Randolph e Larson hanno dedicato particolare attenzione alla ricostruzione della distribuzione dimensionale dei cristalli (CSD - *Crystal Size Distribution*) che è una delle proprietà più importanti ma allo stesso tempo più difficili da modellare dell'intero processo.

La ricostruzione dell'evoluzione della CSD viene fatta attraverso l'uso di *Population Balance Equations* (PBE) che esprimono la variazione nel tempo del numero di cristalli di una determinata classe dimensionale, presenti all'interno del volume di controllo scelto per effetto dei meccanismi di

nucleazione, crescita, aggregazione e disgregazione. La formulazione generale delle PBE è la seguente:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot (\boldsymbol{v}n) - B + D = 0 \tag{4.5}$$

dove n [# m^{-3} L^{-1}] indica il numero di particelle per unità di volume e di data taglia dimensionale (ovvero rappresenta la distribuzione dimensionale) mentre B e D [# m^{-3} $s^{-1}L^{-1}$] sono rispettivamente i tassi di formazione e distruzione delle stesse. Un esempio rappresentativo di fenomeni di distruzione è la rottura di cristalli già formati. Questo evento comporta la scomparsa (D) della particella originale con conseguente diminuzione della numerosità della relativa classe dimensionale e contemporaneamente la nascita (B) di due o più cristalli di classe dimensionale inferiore. Il termine $\boldsymbol{\nabla} \cdot (\boldsymbol{v}n)$ rappresenta i fenomeni di trasporto legati a flussi in ingresso o uscita dal sistema che contribuiscono ad accrescere o diminuire il numero di particelle.

Lo sviluppo delle *Population Balance Equations* richiede la conoscenza dei processi di *mixing* all'interno del fluido così come delle cinetiche di nucleazione, crescita, aggregazione e rottura dei cristalli (Marchisio *et al.*, 2003 [45]).

Nel campo della fluidodinamica computazionale sono state sviluppate diverse metodologie per lo studio della cristallizzazione che combinano i modelli fluidodinamici con le cinetiche di formazione e crescita delle particelle (Ali *et al.*, 2015 [48]) e che consentono di valutare gli effetti del *mixing* sulla distribuzione finale dei cristalli (Marchisio *et al.*, 2006 [46], Baldyga *et al.*, 2016 [47]).

Queste tecniche possono essere classificate come approccio di tipo Euleriano-Euleriano o Euleriano-Lagrangiano. Nel primo caso la fase solida e quella liquida vengono considerate come un continuo, sviluppando specifiche equazioni di conservazione per la massa e la quantità di moto di ognuna delle fasi e definendo termini di interscambio di massa, quantità di moto ed energia per modellare l'interazione tra le fasi nel volume di controllo. Nel secondo invece la fase solida è simulata come un insieme discreto di particelle, per ognuna delle quali viene risolta l'equazione di conservazione della massa, quantità di moto ed energia in un sistema di riferimento solidale con la particella. L'effetto della fase discreta sulla fase continua viene ricostruito sulla base dell'analisi statistica delle traiettorie rispetto al volume di controllo Euleriano (Zhang *et al.*, 2007 [49]).

I modelli possono risultare particolarmente complessi e computazionalmente costosi, soprattutto nel caso in cui si segua un approccio di tipo Lagrangiano. Per poter seguire l'evoluzione temporale della dimensione dei cristalli è infatti necessario simulare un gran numero di particelle, tenendo conto dell'effetto che le condizioni locali nel reattore hanno sul trasferimento di massa e calore e sull'accrescimento del cristallo. A valle di questo, la distribuzione dimensionale istantanea dei cristalli localmente presenti in ogni volume di controllo, deve essere ricostruita per via statistica ripartendo le

particelle per classe dimensionale. Nel caso in cui i cristalli presentino forme complesse inoltre, la CSD basata su una sola dimensione caratteristica non è sufficiente a descrivere accuratamente il campione. Per tracciare l'andamento della CSD nel tempo esistono alcune tecniche di analisi per immagini che possono essere utilizzate per validare i modelli matematici. Queste si sono dimostrate strumenti molto validi per l'analisi *in situ* tridimensionale della CSD (Schorsch *et al.*, 2012 [50] e 2014 [51]).

Nell'ambito dei modelli matematici sono state sviluppate alcune tecniche di modellizzazione che permettono di analizzare il fenomeno della cristallizzazione senza dover ricostruire l'intera distribuzione dimensionale dei cristalli (Hutton *et al.*, 2012 [52]). Tra queste tecniche particolare rilevanza ha assunto il metodo dei momenti (*Method of Moments* - MOM), proposto in origine da Randolph *et al.*[44] ed il metodo della quadratura dei momenti *Quadrature Method of Moments* - QMOM), descritto da Marchisio *et al.*[45]. Il *Method of Moments* in particolare si basa sul calcolo di alcune quantità caratteristiche della distribuzione dimensionale, definiti appunto momenti. L'espressione generale per il generico momento di ordine k è data da:

$$m_k = \int_0^\infty L^k n(L) dL \tag{4.6}$$

Momenti di diverso ordine forniscono informazioni specifiche relative al campione di cristalli, in particolare:

1. m_0: rappresenta il numero di cristalli;
2. m_1: rappresenta la lunghezza totale dei cristalli;
3. m_2: rappresenta la superficie totale;
4. m_3: rappresenta il volume totale;
5. m_4: pur non avendo un significato fisico può essere utilizzato per il calcolo del diametro medio delle particelle, pesato rispetto al volume:

$$D_{43} = \frac{m_4}{m_3} = \frac{\int_0^\infty L^4 n(L) dL}{\int_0^\infty L^3 n(L) dL} \tag{4.7}$$

La modellazione dell'evoluzione nel tempo dei momenti della distribuzione dimensionale riduce il costo computazionale perché non è più necessario seguire l'evoluzione di un numero infinito di classi.

4.1 Modello per la cristallizzazione *batch*

Sulla base di lavori simili disponibili in letteratura (Agrawal *et al.*, 2015 [53] e 2016 [54]) è stato sviluppato un modello del processo di cristallizzazione dei sali di NaCl che si realizza all'interno del reattore di recupero iodio (R0930).

I risultati ottenuti dalla simulazione numerica (capitolo 3) forniscono una prima indicazione di come il gruppo di agitazione consenta un mescolamento omogeneo della concentrazione di soluto all'interno del reattore. Non possiamo affermare lo stesso per quanto riguarda la distribuzione della fase solida e della turbolenza, parametri che possono influenzare le cinetiche di nucleazione. In questo modello abbiamo tuttavia trascurato questa dipendenza in quanto interessati ad una modellizzazione monodimensionale del processo. Assumiamo quindi che il sistema sia perfettamente miscelato e non esistano gradienti di concentrazione o temperatura all'interno dello stesso. In queste condizioni possiamo prescindere dal conoscere nel dettaglio la fluidodinamica del sistema ed assimilarlo ad un reattore ideale. Questa ipotesi non tiene tuttavia in considerazione la distribuzione della fase solida e della turbolenza all'interno del volume in esame, grandezze che posso influenzare localmente le cinetiche di nucleazione.

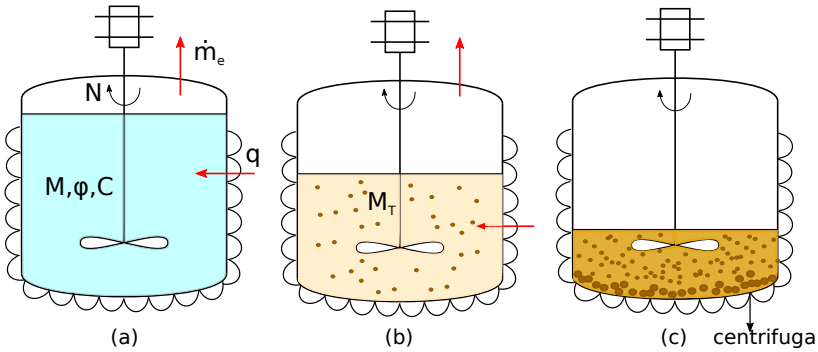


Figura 4.1: Schema generale del processo di cristallizzazione

In figura 4.1 è riportato lo schema del processo di cristallizzazione così come viene condotto da Spin per il recupero dello iodio. M [kg] indica la massa totale del sistema, φ [(kg soluzione)(kg miscela)$^{-1}$] la frazione di liquido intesa come la massa di miscela libera da fase solida e C[(kg soluto)(kg soluzione)$^{-1}$] la concentrazione dei sali che cristallizzano nel *batch*. Il reattore viene inizialmente caricato con una soluzione molto diluita contente sali di iodio, cloruro di sodio e solfato di sodio (figura 4.1a), completamente libera da cristalli ($\varphi = 1$). Fornendo calore al sistema viene fatto evaporare l'eccesso di acqua presente, fino al punto in cui la concentrazione di sali in soluzione eguaglia il valore di solubilità alla temperatura di processo (100°) dei sali solubili ed avviene la nucleazione delle prime particelle solide (figura 4.1b). Il processo prosegue con l'accrescimento dei cristalli per una durata complessiva di circa 700 minuti, al termine dei quali la miscela finale viene scaricata dal fondo del reattore ed inviata ad una centrifuga per la separazione della fase solida da quella liquida (figura 4.1c). Facendo riferimento al volume presente all'interno del reattore V_{batch} [m^3] ed alla densità della miscela ρ_{slurry} [kg

m^{-3}] possiamo definire la massa totale M [kg] come:

$$M = V_{batch} \cdot \rho_{slurry} \tag{4.8}$$

Nel caso di un processo *batch* evaporativo, cambiano nel tempo sia la massa che il volume associati al volume di controllo identificato dal reattore. Se consideriamo le diverse sostanze e fasi presenti nel sistema, massa e volume totali si esprimono come:

$$M = M_{solvente} + M_{soluto} + M_{solido} \tag{4.9}$$

$$V_{batch} = V_{solvente} + V_{soluto} + V_{solido} \tag{4.10}$$

Sviluppando l'equazione 4.9 in funzione dei parametri di processo possiamo scrivere:

$$M = MC\varphi + M\varphi(1 - C) + M(1 - \varphi) \tag{4.11}$$

dove il primo termine rappresenta la massa di soluto, il secondo la massa di solvente ed il terzo quella dei cristalli. Riprendendo quanto proposto al capitolo 2, poiché l'unica specie uscente dal sistema è l'acqua che evapora, il bilancio totale di massa può essere scritto come:

$$\frac{dM}{dt} = -\dot{m}_e = -\dot{m}\frac{h_s - h_c}{h_e} \tag{4.12}$$

dove $\dot{m}_e$ [kg/s] indica la portata di acqua che viene fatta evaporare, $\dot{m}$ [kg/s] la portata di vapore fornita al sistema e h_s, h_c e h_e [kJ/Kg] rispettivamente l'entalpia del vapore (s), delle condense (c) e dell'evaporato (e)[1].

Per quanto riguarda il soluto invece facciamo riferimento al cloruro di sodio, sale che secondo quanto emerso da un'analisi effettuata su un campione di sali risulta essere il principale componente della fase solida cristallizzata nel *batch*. Il bilancio di massa per il soluto in funzione delle variabili di processo si esprime in questo caso come:

$$\frac{d}{dt}(M\varphi C) = -k_v\rho_c\frac{dm_3}{dt} \tag{4.13}$$

dove ρ_c indica la densità del solido [kg/m^3] e k_v é un fattore volumetrico che tiene conto della forma dei cristalli (k_v=1 per cristalli cubici, k_v=$\pi/6$ per sfere); m_3 indica invece il momento di terzo ordine della CSD, rappresentativo del volume di solido:

$$m_3 = \int_0^\infty L^3 n(L) dL \tag{4.14}$$

con n(L) [# /μm] numero di cristalli di dimesioni pari a L [μm] contenuti nel volume o nella massa variabile presente nel *batch*. Sviluppando l'equazione 4.13 otteniamo:

$$\frac{dC}{dt}(M\varphi) + \frac{d\varphi}{dt}MC + \frac{dM}{dt}(C\varphi) + k_v\rho_c\frac{dm_3}{dt} = 0 \tag{4.15}$$

[1] http://www2.spiraxsarco.com/esc/Ss_Properties.aspx

La variazione di massa di solido viene invece definita come:

$$\frac{d(1-\varphi)M}{dt} = k_v \rho_c \frac{dm_3}{dt} \tag{4.16}$$

Sviluppando la 4.16 troviamo:

$$\frac{d\varphi}{dt} - \frac{M}{dt}(1-\varphi) + k_v \rho_c \frac{dm_3}{dt} = 0 \tag{4.17}$$

Possiamo infine definire la variazione del volume come:

$$\frac{dV_{batch}}{dt} = k_v \frac{dm_3}{dt} + \frac{dV_w}{dt} + \frac{d(C\varphi M)}{dt} \cdot \frac{1}{\rho_{soluto}} = -\frac{\dot{m}_e}{\rho_w} \tag{4.18}$$

Per quanto riguarda le cinetiche di nucleazione e crescita dei cristalli, in assenza di dati sperimentali, ci siamo basati su quanto riportato in letteratura (Asselberg, 1978 [56]).

Il tasso di crescita G [m/s] viene espresso in funzione del grado di sovrasaturazione secondo l'espressione:

$$G = k_g \triangle C^{'\,g_1} \tag{4.19}$$

con k_g pari a $195.9 \cdot 10^{-9}$ [m/s] e g_1 pari a 1.01. Il grado di sovrasaturazione è in questo caso definito come:

$$\triangle\, C^{'} = C^{'} - C_{eq} \tag{4.20}$$

con C_{eq} [(kg soluto)/(m^3 soluzione)] solubilità del sale a saturazione e C' [(kg soluto)/(m^3 soluzione)] definito da:

$$C^{'} = \frac{CM\varphi}{V_{batch} - V_{cristalli}} = \frac{C\varphi\rho_{slurry}}{1 - \frac{k_v m_3}{V_{batch}}} \tag{4.21}$$

Il tasso di nucleazione B^0 [# m^{-3} s^{-1}] dipende invece dalla potenza per unità di massa fornita al sistema ϵ=P/M [W/kg], dalla densità della miscela M_T [kg/m^3] e dal tasso di crescita G:

$$B^0 = k_b \epsilon^{2/3} M_T G^2 = k_b \epsilon^{2/3} (1-\varphi) M G^i \tag{4.22}$$

con un valore della costante di nucleazione k_b pari a $1{,}9 \cdot 10^{19}$ [# $m^{-3}s^{-1}$] e l'esponente i compreso tra 0.5 e 3 (nel nostro caso 1.6).

Se volessimo tracciare l'andamento delle singole classi dimensionali dovremmo come detto fare ricorso alle *population balance equations* (PBE) che nel caso specifico si esprimono come:

$$\frac{\partial n(L,t)}{\partial t} = -G \frac{\partial n(L)}{\partial L} \tag{4.23}$$

dove n(L) [# $kg_{miscela}^{-1}$ μm^{-1}] rappresenta la numerosità della generica classe di particelle di dimensione L e varia in funzione della crescita dei cristalli espressa secondo il tasso G [μm min^{-1}]. Il sistema di equazioni 4.23 viene risolto imponendo le seguenti condizioni al contorno:

$n(L_0, t) = \frac{B_{p,s}}{G}$
$n(\infty, t) = 0$
$n(L, 0) = n_i(L)$

$B_{p,s}$ [# min^{-1} $kg_{miscela}^{-1}$] indica il tasso di nucleazione e prende quindi in considerazione la formazione di cristalli che avviene alla scala più piccola L_0. Risolvendo le *population balance equations* è possibile ricostruire la distribuzione dimensionale dei cristalli e ricavare quindi la frazione liquida della miscela e la sua variazione in funzione del tempo:

$$\varphi = 1 - \rho_s \int_0^\infty L^3 n dL \tag{4.24}$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = -3\rho_s G \int_0^\infty L^2 n dL \tag{4.25}$$

Agrawal (Agrawal *et al.*, 2016 [54]) utilizza il *Method of Moments* presentato da Randolph [44] per trasformare le PBE da equazioni alle derivate parziali (PDE) in una serie di equazioni alle derivate ordinarie (ODE). In questo modo è possibile caratterizzare il fenomeno della cristallizzazione senza dover ricostruire l'intera CSD ma facendo riferimento solamente ad alcuni momenti specifici della distribuzione.

Utilizzando il metodo dei momenti proposto dal Randolph *et al.*[44] definiamo la variazione nel tempo dei momenti della distribuzione dimensionale dei cristalli attraverso le seguenti equazioni:

$$\frac{dm_0}{dt} = B^0 = k_1 \epsilon^{2/3} (1 - \varphi) M G^i \tag{4.26}$$

$$\frac{dm_1}{dt} = G m_0 \tag{4.27}$$

$$\frac{dm_2}{dt} = 2 G m_1 \tag{4.28}$$

$$\frac{dm_3}{dt} = 3 G m_2 \tag{4.29}$$

$$\frac{dm_4}{dt} = 4 G m_3 \tag{4.30}$$

4.2 Caratterizzazione dei cristalli

Al fine di caratterizzare la composizione chimica e granulometrica dei sali che si vengono a formare nel corso del processo di recupero iodio, è stata condotta un'analisi preliminare su un campione di solido prelevato al termine della fase di centrifugazione. Questa analisi ha permesso di identificare le dimensioni finali del solido. Sulla base di questo dato e di dati come la concentrazione iniziale di soluto, è stato possibile identificare il valore ottimale di alcuni parametri delle cinetiche di accrescimento.

Figura 4.2: Fotografia di un campione di cristalli prelevato in uscita dalla centrifugazione

In figura 4.2 è presentata la foto di un campione di sali inviato al laboratorio di analisi. Una prima caratterizzazione qualitativa del campione è stata effettuata grazie ad un microscopio elettronico che ha permesso di ingrandire le immagini dei sali fino ad ottocento volte rispetto alla loro dimensione reale. Per conoscere la composizione chimica si è fatto uso della tecnica EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*). Questa tecnica analizza lo spettro di raggi X emesso da una qualunque particella solida, nel momento in cui viene bombardata da un fascio di elettroni. Le diverse lunghezze d'onda dello spettro di emissione consentono di determinare la composizione chimica del solido [55] mentre l'intensità di questi raggi ci fornisce un'indicazione della concentrazione dei singoli elementi.

Campione 1
Il primo campione è stato prelevato dai sali di centrifuga delle acque di lavorazione dello Iodoftal ed osservato seguendo due differenti modalità di preparazione:

1. campione 1A: il solido umido è stato deposto su un porta campioni in alluminio, asciugato e lasciato essiccare per una notte a pressione e temperatura ambiente;

2. campione 1B: la parte liquida separata è stata deposta su un retino in rame fissato ad un porta campioni in alluminio tramite adesivo al carbonio, asciugato e lasciato essiccare per una notte a pressione e temperatura ambiente.

Di seguito sono riportate alcune immagini dei due campioni ed una prima valutazione qualitativa dei cristalli in essi contenuti.

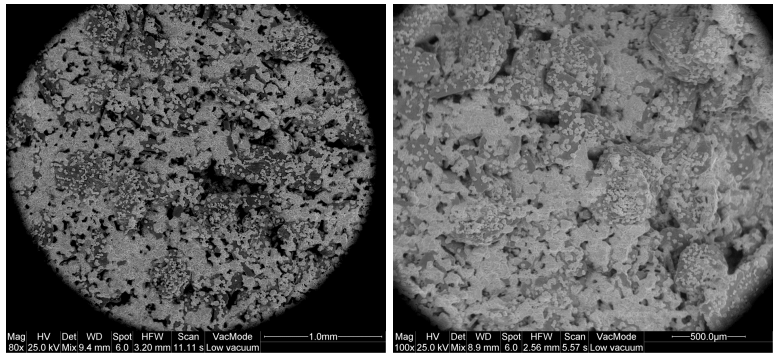


Figura 4.3: Campione A di cristalli al microscopio elettronico con ingrandimento di 80x e 100x.

Campione A. Ingrandimento a 80x (figura 4.3): si nota la presenza di due diverse tipologie di solidi, la prima caratterizzata da particelle scure e poco contrastate, di dimensioni relativamente grandi, ben disperse e distinguibili fra loro e la seconda con particelle più chiare, di dimensioni inferiori rispetto alle precedenti. Queste risultano raramente isolate e quasi completamente raggruppate a formare una crosta compatta che spesso ricopre le particelle del primo tipo. È probabile che la crosta si formi durante la fase di essiccazione successiva alla cristallizzazione.

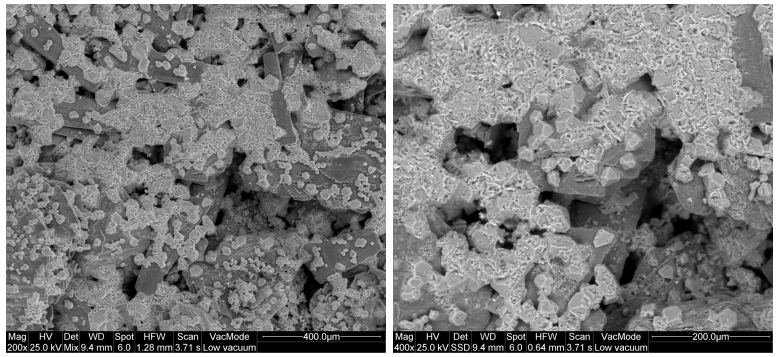


Figura 4.4: Campione A di cristalli al microscopio elettronico con ingrandimento di 200x e 400x.

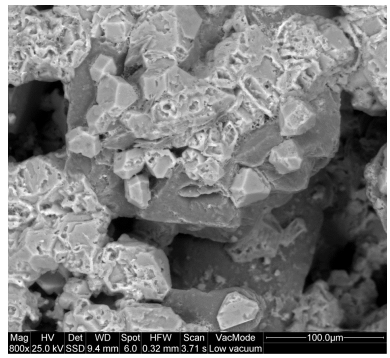


Figura 4.5: Campione A di cristalli al microscopio elettronico con ingrandimento di 800x.

Ingrandimento a 100x (figura 4.3): anche in questo caso si nota la presenza di due tipi di particelle solide, con caratteristiche analoghe a quanto evidenziato ad un valore di ingrandimento inferiore.
Ingrandimento a 200x (figura 4.4): a questo ingrandimento si osservano meglio le differenze tra i due tipi di particelle ed è già possibile stimare le dimensioni di quelle del primo tipo che arrivano fino a 500-600 μm e risultano ben disperse e distinguibili fra loro. Le successive immagini a 400x (figura 4.4) e 800x (figura figura 4.5) confermano il dimensionamento qualitativo del campione con un primo tipo di cristalli le cui dimensioni arrivano fino a 500-600 μm ed un secondo tipo dalla granulometria più fine che si attesta attorno ai 50-100 μm.

Campione B. Diversi ingrandimenti a 100x, 400x e 800x (figure 4.6 e 4.7) permettono di osservare anche in questo caso la presenza di particelle scure e poco contrastate con dimensioni fino a 500-600 μm ed altre più chiare e di dimensioni inferiori. I cristalli isolati sono ben definiti e non si osserva la presenza di una crosta compatta.

Analisi EDX. L'analisi dello spettro di emissione del campione ha permesso di individuare la presenza tra gli altri di ossigeno, sodio, zolfo e cloro (figura 4.8). La mappa in figura 4.9 riporta la distribuzione spaziale di questi elementi, indicando con colori differenti i diversi valori di assorbimento. Le percentuali in cui sono presenti vengono invece ricavate dal numero di segnali intercettati con un dato valore di energia(figura 4.8), nello specifico:

1. 45% cloro (Cl), colore rosa;
2. 29% sodio (Na), colore viola;
3. 19% zolfo (S), colore verde;

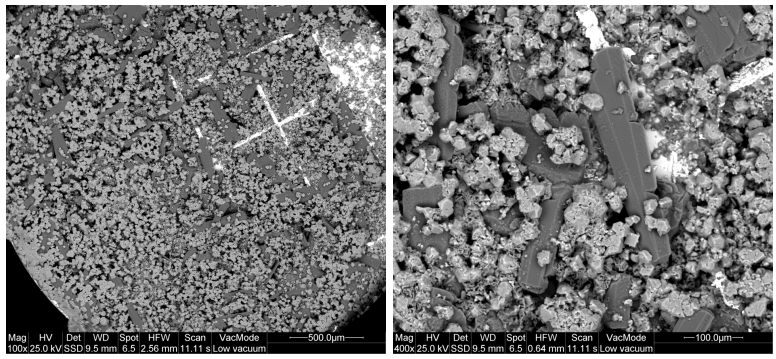


Figura 4.6: Campione B di cristalli al microscopio elettronico con ingrandimento di 100x e 400x.

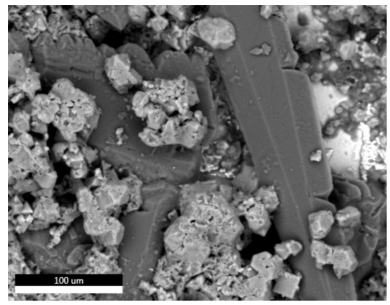


Figura 4.7: Campione B di cristalli al microscopio elettronico con ingrandimento di 800x.

4. 7% ossigeno (O), colore marrone.

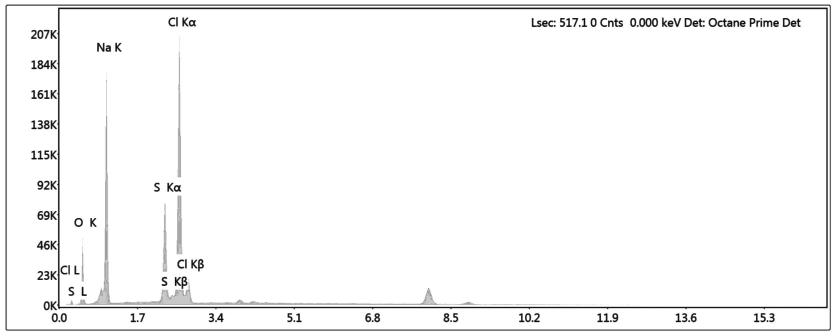


Figura 4.8: Spettro di assorbimento EDX del campione di sali. In ascissa l'energia assorbita [keV], in ordinata il numero di raggi intercettati.

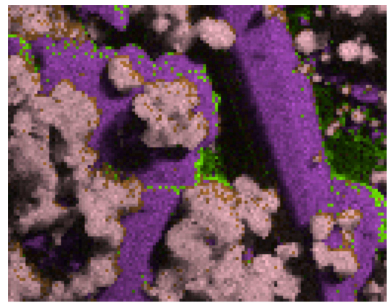


Figura 4.9: Mappa a colori dei diversi valori di assorbimento

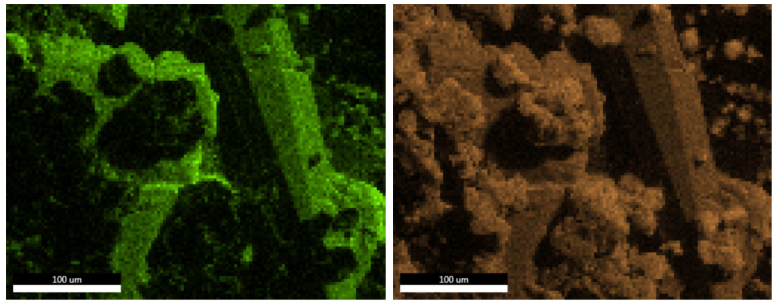


Figura 4.10: Mappa EDX relativa all'ossigeno e al sodio

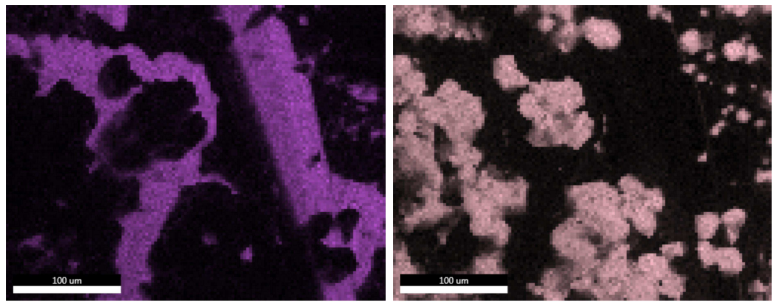


Figura 4.11: Mappa EDX relativa allo zolfo e al cloro

	Dimensioni	Composizione
Tipo 1	500-600 μm	Na_2SO_4
Tipo 2	50-100 μm	$NaCl$

Tabella 4.1: Composizione e dimensione caratteristica dei campioni di sale

Nelle immagini successive si riportano le singole mappe relative a ciascun elemento individuato. L'analisi del campione così effettuata ha permesso una valutazione della dimensione dei cristalli, individuando due diverse tipologie di particelle solide. Allo stesso tempo è stato possibile definire le concentrazioni percentuali dei diversi elementi ed attraverso la mappa EDX attribuire ai diversi cristalli i principali elementi costituenti. I risultati finali sono riportati in tabella 4.1, nella quale è messa in evidenza la presenza della forma cristallina del cloruro di sodio (NaCl), le cui particelle hanno dimensioni pari a 50-100μm e dei cristalli di solfuro di sodio (Na_2SO_4) dalle dimensioni caratteristiche di 500-600μm. Il cloruro di sodio risulta essere il sale presente in maggiore quantità all'interno del campione finale analizzato, oltre a quello maggiormente critico per quanto riguarda la fase di centrifugazione, date le sue ridotte dimensioni. Per questo motivo si è fatto riferimento esclusivamente a questo componente nella modellizzazione matematica del processo.

4.3 Simulazioni e risultati

Le equazioni di bilancio di massa M, della quantità di soluto C e della frazione liquida ψ sono state implementate assieme alle equazioni dei momenti della distribuzione (equazioni 4.26-4.30) utilizzando il pacchetto *odepkg* di Octave.

	Simbolo	Valore	Unità
Massa iniziale della soluzione	M	15300	kg
Concentrazione iniziale	C	0.178	kg soluto/kg soluzione
Frazione liquida iniziale	φ_0	1	kg soluzione/kg miscela
Frazione liquida finale	φ_f	0.89	kg soluzione/kg miscela
Dimensioni finali dei sali	D	50-100	μm
Durata del processo	t	700	min
Temperatura	T	100	°C
Potenza	P	8.06	kW

Tabella 4.2: Dati di processo relativi alla cristallizzazione *batch*

Le condizioni al contorno, ricavate direttamente dal processo produttivo, sono riportate in tabella 4.2.

La massa iniziale caricata nel reattore è di 15300 kg con una concentrazione di cloruri pari a 0.178 [kg soluto/kg soluzione] ed una frazione liquida φ pari a 1, ad indicare l'assenza di cristalli già formati. Questa ipotesi è avvalorata dal fatto che la concentrazione iniziale di NaCl è di molto inferiore rispetto alla solubilità dello stesso alla temperatura di processo (0.283 [kg soluto/kg soluzione]).

La cristallizzazione viene condotta ad una temperatura di 100° (per un tempo pari a 700 minuti). Il risultato è una miscela caratterizzata da una frazione liquida pari a 0.89, contente sali di NaCl delle dimensioni di 50-100μm. La potenza fornita alla massa di liquido dal gruppo di agitazione

	Valore	Unità
C_{sat}	0.394	kg/kg acqua
ρ_c	2155	kg/m^3
k_1	1.9e19	$\frac{\#\cdot s}{m^5 W^{2/3} kg^{1/3}}$
k_g	195.9e-9	m/s
j	1	-
i	1.6	-

Tabella 4.3: Proprietà del cloruro di sodio e valori delle costanti di nucleazione e crescita secondo Asselberg [56].

è stata ricavata dalle simulazioni effettuale al capitolo 3. In figura 4.12 sono riportati i risultati ottenuti dalla simulazione del processo nelle condizioni in cui viene attualmente realizzato. Il grafico in alto a sinistra riporta la variazione della massa totale contenuta nel reattore (M) a seguito dell'evaporazione dell'acqua presente in soluzione. Dato che il calore fornito è costante, lo è anche la quantità di acqua che evapora nell'unità di tempo e questo comporta una variazione lineare della massa totale del sistema. I risultati del modello trovano riscontro con quanto rilevato in campo: in un tempo pari a circa 700 minuti infatti, il reattore R0930 passa dai 15300 kg della soluzione iniziale ad una miscela finale del peso di circa 7500 kg.

Il grafico in alto a destra riporta invece l'andamento della frazione liquida (φ) in funzione del tempo. Partendo da una soluzione libera da cristalli già formati (φ=1) otteniamo un valore finale della frazione liquida pari a 0.89, in linea con i dati a disposizione. Notiamo come nella prima parte del processo (circa 500 minuti), la frazione liquida si mantenga pari a 1, ad indicare l'assenza di fase solida in soluzione. Questo fatto è spiegato dall'analisi dell'andamento della concentrazione di soluto in funzione del tempo (figura centrale di sinistra) e del grado di supersaturazione del sistema (figura centrale di destra). Notiamo come la soluzione iniziale risulti particolarmente diluita (C=0.178) e siano necessari circa 500 minuti per raggiungere la condizione di saturazione (C=0.283) con conseguente formazione dei primi cristalli. Gran parte del calore fornito al sistema viene quindi impiegato per far evaporare l'eccesso di acqua contenuto nella soluzione.

Dato che questo quantitativo deriva da operazioni di lavaggio a monte del reattore sarà opportuno valutare la reale necessità di questa eccessiva diluizione che comporta costi energetici aggiuntivi e rappresenta un fattore limitante nelle tempistiche di processo. Raggiunta la condizione di saturazione, il processo procede con valori di $\triangle C$ molto piccoli, dell'ordine cioè

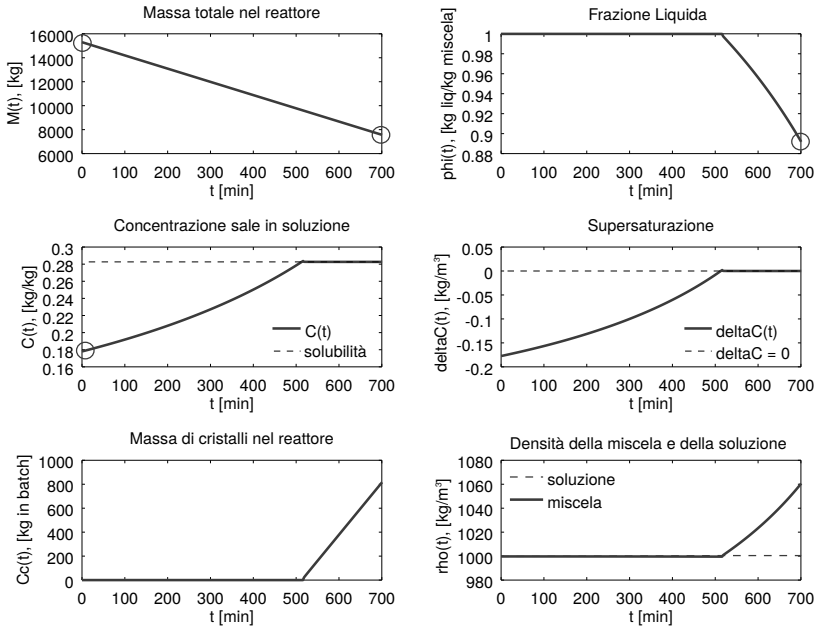


Figura 4.12: Variazione delle variabili di processo in funzione del tempo.

di $2 \cdot 10^{-3}$. Il grafico in basso a sinistra riporta la variazione della massa di cristalli nel sistema in funzione del tempo. La quantità finale di solido che otteniamo è pari a circa 800 kg, anch'essa coerente con i dati di processo.

Il grafico in basso a destra infine indica l'andamento della densità rispettivamente della soluzione e della miscela liquido-solido nel corso del processo *batch*.

In figura 4.13 è riportato invece l'andamento nel tempo dei momenti della distribuzione dimensionale dei cristalli. Abbiamo visto come il momento di ordine zero fornisca un'indicazione del numero di cristalli che si vengono a formare nel tempo. Il rapporto m1/m0 fornisce una stima delle dimensioni medie dei cristalli e m2/m0 rappresenta la superficie media delle particelle solide. Il momento di terzo ordine, sempre rapportato a quello di ordine zero (m3/m0) riporta invece il volume medio di solido e serve a determinare la frazione liquida del sistema. Il momento di quarto ordine infine non ha un significato fisico ma è stato calcolato per stimare il diametro medio dei cristalli pesato sul volume (D_{43}) e per ricostruire a posteriori la CSD.

La dimensione media dei cristalli prevista dal modello risulta 84μm. Questo valore è compatibile con il dato indicato nell'analisi al microscopio elettronico per i cristalli di NaCl, principali componenti della fase solida.

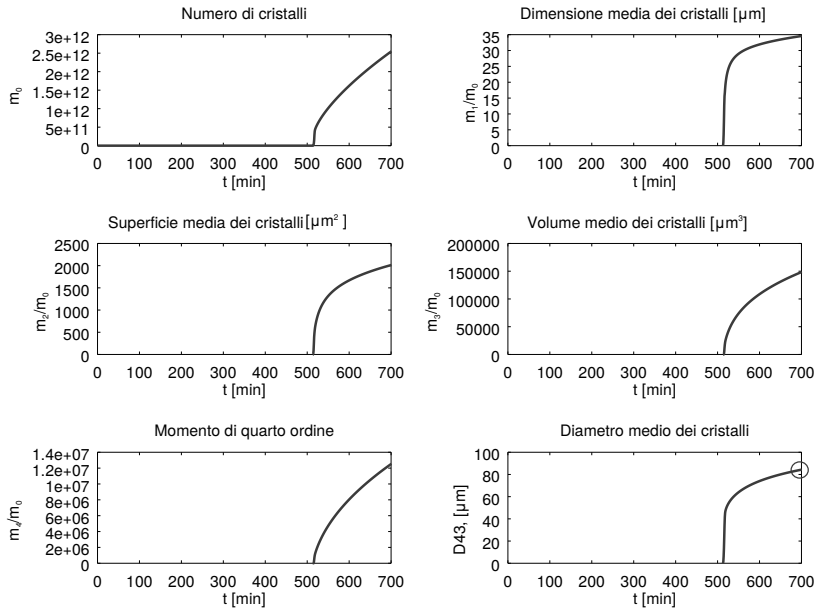


Figura 4.13: Evoluzione nel tempo dei momenti della distribuzione dimensionale dei cristalli: m_0 = numero di cristalli, m_1/m_0 = dimensione media, m_2/m_0 = superficie media, m_3/m_0 = volume medio, m_4/m_0 = quarto momento normalizzato, m_4/m_3 = diametro medio pesato rispetto al volume.

4.3.1 Ricostruzione della *crystal size distribution*

Il modello descritto al paragrafo precedente si basa sul *method of moments* ed implica pertanto il calcolo dei momenti della distribuzione dimensionale dei cristalli piuttosto che la totale ricostruzione della *crystal size distribution* (CSD). In molti casi tuttavia la conoscenza della CSD risulta un'informazione fondamentale per l'ottimizzazione della cristallizzazione in quanto la distribuzione dimensionale influenza in modo significativo i processi a valle della stessa, quali ad esempio la filtrazione o la centrifugazione. È necessario quindi ricostruire la CSD a partire dai momenti calcolati. Per fare questo abbiamo utilizzato l'approccio proposto da Hutton *et al.*, 2012 [52]. Questa tecnica può essere utilizzata per la ricostruzione di qualsiasi tipo di distribuzione a due parametri (gaussiana, weibull, gamma, lognormale, etc..). Nel caso della distribuzione normale, la distribuzione dimensionale è definita dall'espressione:

$$P(L) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} exp\left(\frac{-(L-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \tag{4.31}$$

dove P(L) è la PDF (*probability density function*), L la taglia di cristalli ed i parametri μ e σ rappresentano rispettivamente media e deviazione standard della distribuzione.

Nota la forma analitica della distribuzione, il generico momento viene calcolato secondo l'equazione 4.6 in funzione dei valori di μ e σ. Facendo variare questi parametri è possibile generare un insieme delle distribuzioni ed una superficie che descrive la variazione del momento, definita come:

$$m_k(\mu,\sigma) = \int_0^\infty \frac{L^{k-1}}{\sigma\sqrt{2\pi}} exp\left(\frac{-(L-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) dL \tag{4.32}$$

In figura 4.14 è riportata la superficie che otteniamo per il momento di secondo ordine (k=2) al variare di μ e σ. È importante notare come, fissati i

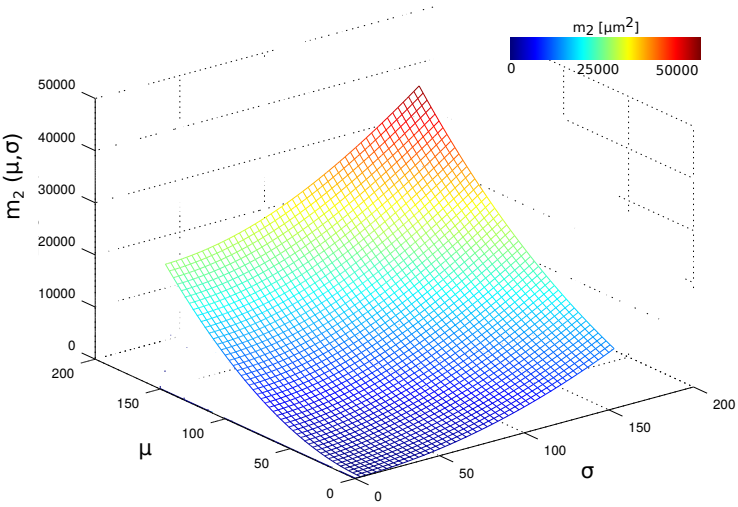


Figura 4.14: Momento di secondo ordine della distribuzione normale in funzione dei parametri μ e σ.

valori di μ e σ, esista un unico valore per il momento calcolato. L'approccio proposto da Hutton si basa sul confronto tra il valore assunto dai momenti calcolati dal modello di cristallizzazione per la CSD e le corrispondenti superfici dei momenti generate variando μ e σ. Si farà riferimento al valore normalizzato dei momenti calcolati, dati da:

$$m_{k,n} = \frac{m_k}{m_0} \tag{4.33}$$

Per ogni momento m_k ricavato dal nostro modello di cristallizzazione si identifica l'isocontorno della superficie per cui $m_k(\mu,\sigma) = \bar{m_k}$ e l'insieme delle coppie (μ,σ) che lo rappresentano. L'isocontorno può essere interpolato da una funzione $\sigma = f_1(\mu)$. Il procedimento, ripetuto per diversi momenti

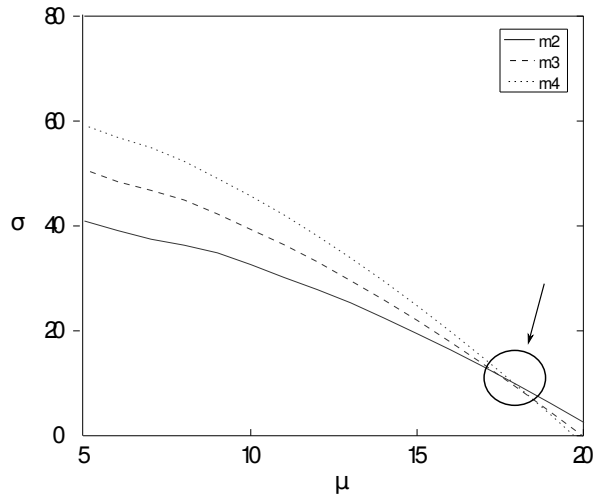


Figura 4.15: Funzioni di interpolazione delle isocontorno relative alle superfici dei momenti di diverso ordine. Il punto di intersezione indica i valori di μ e σ caratteristici della CSD in esame.

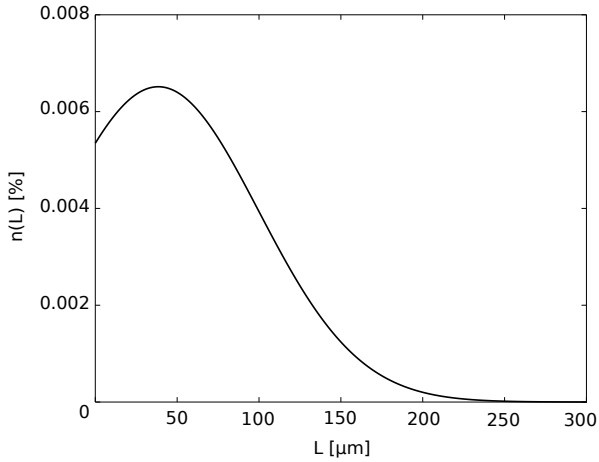


Figura 4.16: CSD dei cristalli riscostruita sulla base dei momenti calcolati con il modello matematico per la cristallizzazione.

(primo, secondo e terzo ordine) consente di ricavare tre funzioni f_1, f_2 e f_3, come rappresentato in figura 4.15. Il punto di intersezione delle tre funzioni identifica la coppia μ, σ che soddisfa l'uguaglianza dei momenti $m_k(\mu, \sigma)$ con i momenti $\bar{m_k}$ della CSD. Questo procedimento può essere ripetuto ad ogni istante temporale per il quale si conoscono i valori dei momenti e ricostruire

quindi l'intera CSD. La ricostruzione della CSD dai risultati ottenuti con il metodo dei momenti può tuttavia risultare di difficile implementazione ed in alcuni casi innaccurata (Su *et al.*, 2007 [60]).

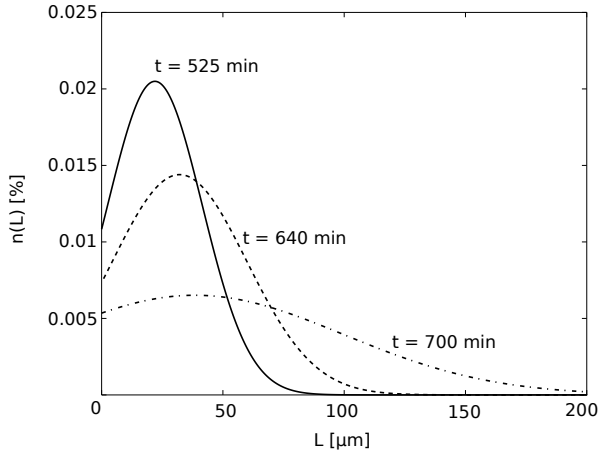


Figura 4.17: CSD dei cristalli, riscostruite sulla base dei momenti calcolati con il modello matematico per la cristallizzazione, a diversi instanti temporali.

In figura 4.16 viene riportata la CSD rappresentativa del nostro processo al termine della cristallizzazione, ricostruita secondo la tecnica appena illustrata. Essendo in grado di tracciare l'andamento dei momenti ad ogni istante temporale siamo quindi in grado di ricostruire l'evoluzione nel tempo della CSD, come raffigurato in figura 4.17. Purtroppo non è stato possibile confrontare queste curve con la reale distribuzione dimensionale dei cristalli (ottenuta per esempio tramite setacciatura di un campione), data l'impossibilità da parte di Spin di effettuare questa misura.

4.4 Valutazione dell'effetto della modifica delle condizioni di processo

Verificata la capacità del modello di riprodurre gli attuali dati di processo vogliamo verificare se sia possibile ottimizzare il sistema, modificando alcuni parametri operativi. Il miglioramento è dovuto principalmente a due variabili, la frazione liquida finale ed il diametro medio dei cristalli che si vengono a formare. Una minore frazione liquida indica la formazione di una quantità maggiore di cristalli e quindi un incremento della resa di cristallizzazione dei sali di NaCl che devono essere rimossi. La soluzione in cui rimane lo iodio risulta di conseguenza minore in volume e maggiore nella concentrazione di iodio disciolto. L'accrescimento dei cristalli facilita la separazione tra liquido e solido, processo che avviene nella successiva fase di centrifugazione.

Partendo dalle condizioni originali di processo abbiamo quindi verificato con il modello l'effetto di possibili modifiche:

1. incremento del calore fornito al sistema mantenendo costante la durata del processo;
2. variazione della durata a parità di energia fornita;
3. diversa modulazione della fornitura di calore a parità di durata del processo.

4.4.1 Variazione del calore fornito

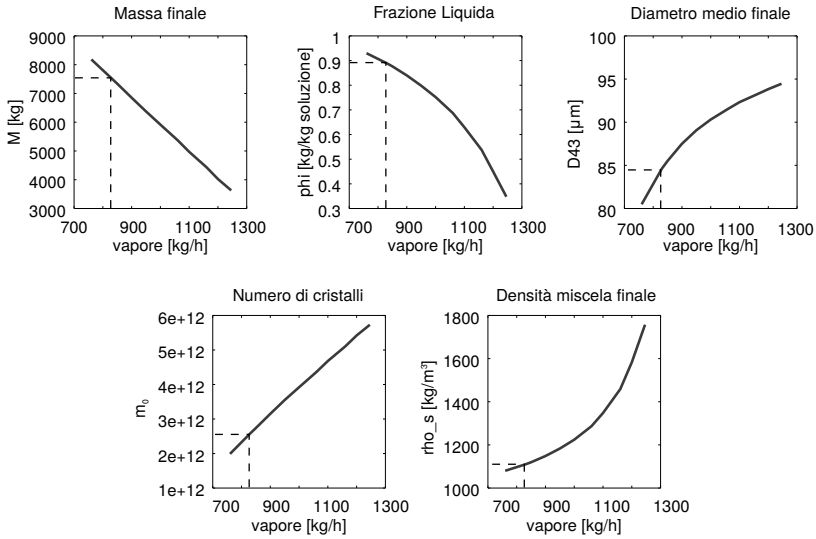


Figura 4.18: Massa, diametro medio, frazione liquida, numero di cristalli e densità della miscela a fine processo in funzione del vapore fornito. La durata del processo è pari a 700 minuti.

In figura 4.18 sono rappresentati i risultati dei test effettuati mantenendo costante la durata del processo (700 minuti) e variando la quantità di calore (portata di vapore circolante) fornita al sistema.

L'incremento del calore fornito favorisce la cristallizzazione, producendo particelle di dimensioni medie superiori e una minore frazione liquida residua. Pur producendo l'effetto desiderato (minore frazione liquida e maggiori dimensioni dei cristalli) questo risultato rappresenta un miglioramento del processo che comporta una maggiore fornitura di calore e quindi un costo energetico aggiuntivo. L'effettivo beneficio andrebbe valutato considerando il bilancio tra il maggiore calore fornito in fase di evaporazione del *batch* e

l'energia risparmiata nella successiva fase di separazione centrifuga grazie ad una più efficiente separazione della parte solida. La resa di separazione della centrifuga è esprimibile come:

$$\eta(D_p) = 1 - exp\left(\frac{-A_c u_t}{Q}\right) \tag{4.34}$$

dove A_c rappresenta l'area disponibile a trattenere la componente solida [m^2], Q la portata trattata [m^3/s] e u_t la velocità di separazione [m/s] espimibile come:

$$u_t = \frac{d_p^2 \rho_p a_c}{18\mu} = \tau_p \cdot a_c \tag{4.35}$$

con d_p [m] diametro della particella, ρ_p la sua densità [kg/m^3], μ viscosità del fluido [Pa·s], τ_p tempo caratteristico e a_c accelerazione centrifuga data da:

$$a_c = \omega^2 R \tag{4.36}$$

dove ω indica la velocità angolare della centrifuga [1/s] e R il raggio della stessa [m]. Combinando le equazioni 4.34, 4.35 e 4.36, otteniamo la seguente espressione per la resa del processo:

$$\eta(D_p) = 1 - exp\left(\frac{-A_c}{Q}\frac{D_p^2 \rho_p}{18\mu}\omega^2 R\right) \tag{4.37}$$

A parità di portata trattata e di caratteristiche geometriche della centrifuga, la resa di processo dipende quindi dal diametro delle particelle e dalla velocità angolare. Per mantenere costante la resa di separazione al variare del diametro delle particelle, deve essere soddisfatta la condizione:

$$\omega^2 D_p^2 = cost \tag{4.38}$$

L'equazione 4.38 indica che all'aumentare delle dimensioni delle particelle, per ottenere la stessa resa di separazione sarà sufficiente una minore velocità di rotazione della centrifuga e di conseguenza una minore potenza spesa P [W]:

$$P = \tau\omega \tag{4.39}$$

con τ momento torcente [Nm]. La diminuzione della frazione liquida finale comporta inoltre una riduzione dei volume da trattare sia in centrifuga che nei filtri a valle della stessa, con ulteriore diminuzione di costi associati alla movimentazione dei flussi.

4.4.2 Variazione della durata di processo

Un'ipotesi alternativa per l'ottimizzazione di processo può essere quella di ridurre o prolungare la fase di trasferimento termico fornendo complessivamente la stessa quantità di energia. L'unico risultato notevole in questo caso

è riportato in figura 4.19 dove notiamo che fornendo la stessa quantità di energia in tempi diversi la quantità di acqua che evapora rimane la stessa e non cambia la frazione di liquido finale. Tuttavia la fornitura di calore più lenta consente un maggior accrescimento dei cristalli, producendo una fase solida composta da un minor numero di cristalli di dimensioni maggiori.

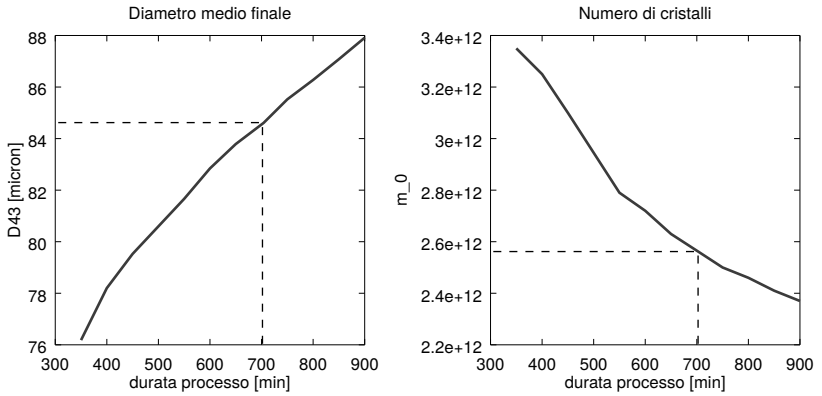


Figura 4.19: Diametro medio e frazione liquida a fine processo in funzione della durata del processo, a parità di energia fornita. La linea tratteggiata indica le reali condizioni di processo.

Questa soluzione potrebbe introdurre una criticità legata all'allungamento dei tempi di processo che potrebbe non essere compatibile con altre esigenze impiantistiche (per esempio insufficiente disponibilità di serbatoi di stoccaggio).

4.4.3 Modulazione del calore a parità di durata del processo

Il processo di cristallizzazione *batch* attualmente realizzato può essere suddiviso in due fasi principali. Nel corso della prima fase, della durata di circa 500 minuti, tutto il calore fornito al sistema serve esclusivamente a far evaporare l'eccesso di acqua contenuto nella soluzione. Nei successivi 200 minuti si realizzano invece la nucleazione e la crescita dei cristalli, secondo le cinetiche espresse dalle equazioni 4.22 e 4.19. Dato che la crescita dei cristalli dipende dalla durata di questa fase del processo, si è pensato di modulare la fornitura di calore in modo tale da accorciare la fase iniziale di concentrazione, mantenedo costanti sia l'energia totale fornita al sistema, sia la durata complessiva del processo permettendo quindi una maggiore durata della fase di crescita e nucleazione.

In figura 4.20 sono rappresentate le modalità di fornitura di calore per il processo standard e per un processo alternativo nel quale il calore viene

fornito in due step successivi (step1 e step2), secondo percentuali diverse (f1 e f2). Nel processo standard, una quantità di calore pari a f=100% viene fornita al sistema in un tempo t=700 minuti. Nel processo alternativo la stessa quantità di calore viene fornita in due momenti differenti, rispettando le condizioni:

$$f1 + f2 = f = 100\% \tag{4.40}$$

$$step1 + step2 = t = 700\ min \tag{4.41}$$

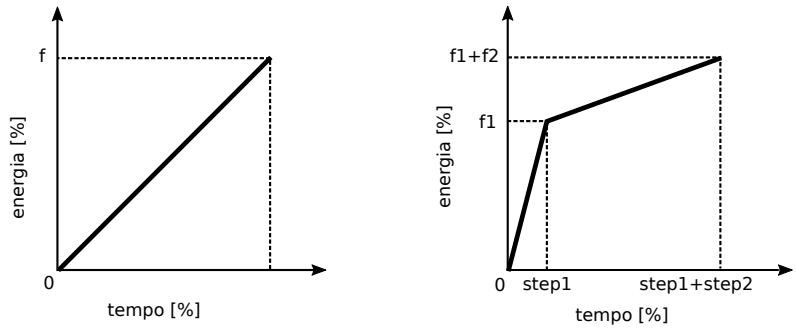


Figura 4.20: Energia fornita in funzione del tempo per il processo standard e quello a due stadi.

Per trovare la combinazione di parametri che garantisce la maggiore crescita possibile dei cristalli sono state condotte diverse simulazioni variando la durata della fase di concentrazione (step1) ed il calore fornito (f1).

I risultati di queste simulazioni sono riportati in figura 4.21, dalla quale risulta evidente come accorciando la fase iniziale di concentrazione si riesca ad ottenere un valore superiore del diametro finale dei cristalli, fornendo una quantità di calore pari al 70% del totale, ovvero quello necessario a far evaporare l'acqua in eccesso e raggiungere la condizione di sovrasaturazione. Ad inizio processo abbiamo infatti una soluzione dal peso di 15300 kg con una concentrazione di sali pari a 0,178 [kg sale/kg soluzione], ovvero 2723 kg di NaCl in 12576 kg di acqua. Data la solubilità del cloruro di sodio, pari a 0.283 [kg sale/kg soluzione] alla temperatura di processo, affinché la soluzione contentente 2723 kg di sale risulti satura dovrebbe pesare circa 9623 kg, ovvero contenere circa 6900 kg di acqua. Questo significa che per portare la soluzione nelle condizioni di sovrasaturazione è necessario far evaporare circa 8400 kg di acqua con un contributo energetico pari a 2272 kJ/kg (calore latente di vaporizzazione). Dato che il vapore fornito al sistema è pari a 830 kg/ora per una durata di circa 11,6 ore e che il suo contenuto entalpico è pari a 2767 kJ/kg, possiamo calcolare come effettivamente il calore necessario a far concentrare la soluzione sia pari a circa il 70% di tutto il calore fornito.

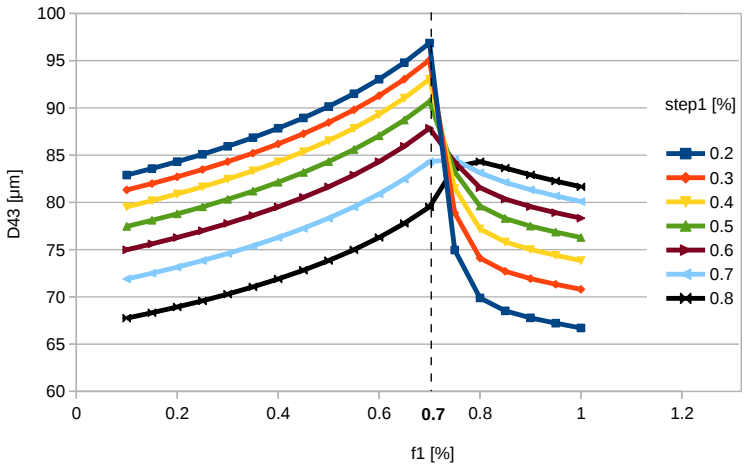


Figura 4.21: Diametro medio finale dei cristalli, pesato in base al volume, in relazione alla durata della prima fase (step1) e al calore fornito (f1).

L'analisi parametrica effettuata per il processo a due stadi ha permesso di individuare come condizione ottimale per la conduzione della cristallizzazione, quella riportata in tabella 4.4

Parametro	Valore
f1	0.7
f2	0.3
step1	0.2
step2	0.80

Tabella 4.4: Valore dei parametri ottimali per la durata e l'energia fornita nel processo *batch* a due stadi

I risultati ottenuti per queste condizioni operative sono riportati in figura 4.22. Nei diversi grafici si distinguono le due fasi in cui è suddiviso il processo. In questo caso, la nucleazione ha inizio in anticipo rispetto al processo standard (attorno ai 200 minuti), come indicato dal grafico della sovrasaturazione. Dato che l'energia fornita al sistema rimane invariata, la massa finale non cambia in quanto la quantità di acqua che evapora rimane la stessa.

Allo stesso modo non si modifica la frazione liquida finale e di conseguenza il contenuto di cristalli, così come la densità della miscela al termine

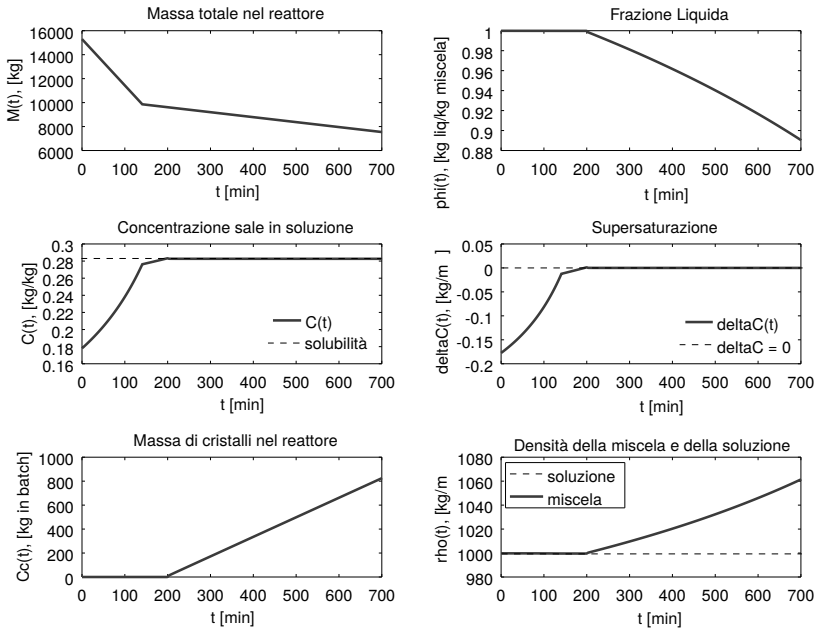


Figura 4.22: Variabili di processo in funzione del tempo nel caso di cristallizzazione *batch* a due stadi.

della cristallizzazione. L'unica differenza riscontrata (figura 4.23) è nelle caratteristiche dei cristalli generati che risultano essere in numero inferiore rispetto al caso standard e di dimensioni superiori. Il diametro medio D_{43} passa infatti dai circa 85 μm del processo originale ai 97 μm di quello a due stadi. La differenza si nota mettendo a diretto confronto l'andamento delle variabili di processo per i due casi (figura 4.24). Queste curve confermano che le condizioni finali del processo (massa, concentrazione e frazione liquida) rimangono inalterate pur consentendo di raggiungere diametri superiori.

In figura 4.25 si riporta il confronto tra la CSD originaria e quella ottenuta per il processo ottimizzato, dopo 700 minuti, quando la dimensione media dei cristalli assume un valore superiore al caso standard. Nel caso del processo ottimizzato, la distribuzione dei cristalli risulta maggiormente concentrata attorno al valore medio, ad indicare un campione finale più omogeneo.

La modulazione del calore nelle diverse fasi della cristallizzazione consente di migliorare le caratteristiche dimensionali del solido finale, mantenendo inalterate le altre variabili di processo ed a parità di calore utilizzato. Volendo aumentare la resa finale, eventualmente accorciando i tempi di processo, sarà necessario valutare l'ipotesi di un incremento del calore fornito al sistema. L'impatto di questa modifica sui costi energetici degli impianti a valle della cristallizzazione dovrà essere valutato dal punto di vista economico per

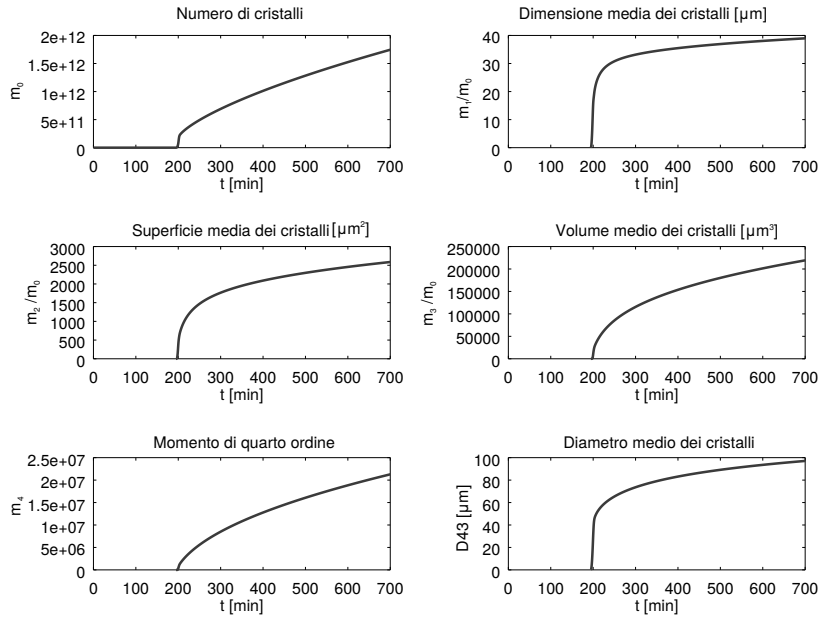


Figura 4.23: Momenti della distribuzione dimensionale dei cristalli e stima del diametro medio per il processo *batch* a due stadi.

determinare se l'incremento dei consumi di vapore possa essere compensato dai risparmi energetici ottenuti nelle fasi successive.

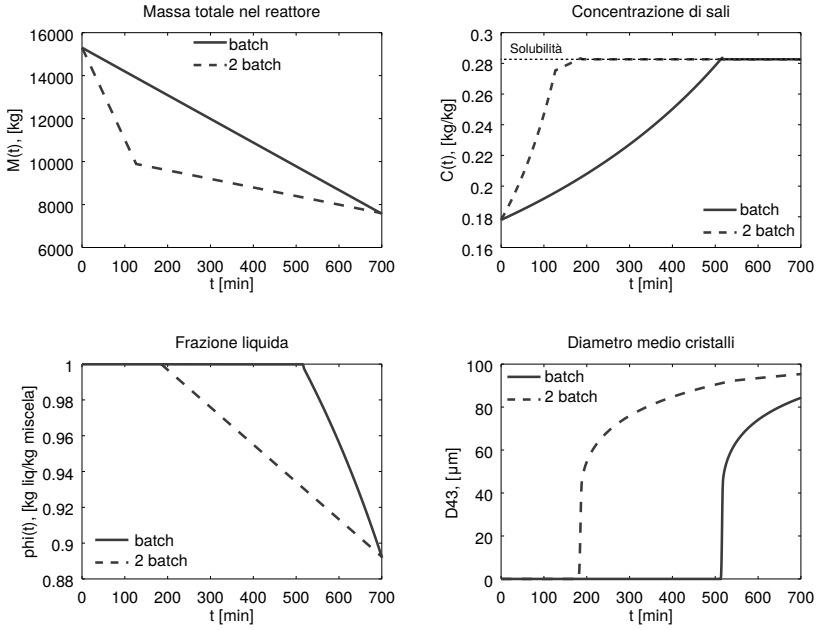


Figura 4.24: Confronto delle variabili di processo tra il caso standard e quello a due stadi.

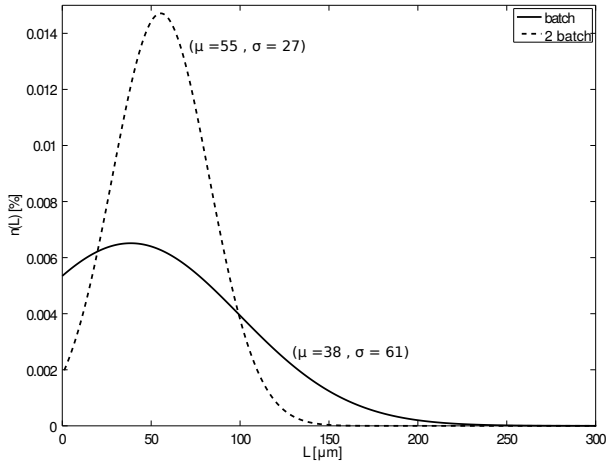


Figura 4.25: Contronto tra le distribuzione dimensionali dei cristalli a fine processo per il caso standard e quello a due stadi.

5

Conclusioni

L'attività realizzata come progetto di dottorato è stata stimolata dalla ditta Spin, gruppo Bracco, che ha finanziato una borsa di dottorato per il corso di "Scienze dell'ingegneria energetica ed ambientale" presso l'università di Udine. Il progetto si è focalizzato sull'analisi e ottimizzazione dei processi produttivi realizzati presso lo stabilimento di Torviscosa, al fine di ridurre i consumi energetici.

Nella prima parte ci siamo soffermati sulla lettura dei dati macroscopici riguardanti i consumi dei due principali vettori energetici (energia elettrica e vapore). L'analisi ha messo in evidenza come la componente di maggior peso per la spesa energetica dello stabilimento sia il vapore tecnologico, rappresentante una quota compresa tra il 60% ed il 70% del totale di sito. Negli corso degli ultimi anni si è peraltro riscontrato un costante aumento dei consumi, dato strettamente correlato all'incremento della produzione aziendale. Questo *trend* è stato monitorato nel tempo attraverso la definizione di indici di *performance* energetica (KPI) quali il consumo mensile di elettricità o vapore per tonnellata di prodotto. L'andamento di questi indicatori nel corso degli ultimi tre anni ha evidenziato come esista una buona correlazione tra i consumi e la produzione, dimostrando così come il sito risponda correttamente ad un maggiore input energetico. Allo stesso tempo sono stati individuati periodi di minore produzione nei quali il consumo di energia, soprattutto elettrica, rimane comunque elevato, mettendo in luce un ambito di possibile miglioramento. In maniera del tutto analoga, l'eccessivo utilizzo di vapore per il riscaldamento degli ambienti nei periodi più caldi ha permesso di individuare alcune criticità impiantistiche che sono state risolte con una serie di interventi in campo.

Questa analisi macroscopica è stata progressivamente dettagliata andando ad attribuire alle singole utenze di processo la relativa quota di consumo energetico. Sono stati definiti i modelli energetici di stabilimento, grazie ai quali è stato possibile individuare le aree ed i processi produttivi che maggiormente incidono sulla spesa aziendale, focalizzando su questi l'attenzione in ottica di risparmio. Per quanto riguarda l'energia elettrica, la componente principale è data dalla refrigerazione del circuito delle acque con una quota di circa il 25% dei consumi di questo vettore. Nel caso del vapore invece è il processo di recupero dello iodio quello a più alto impatto energetico, con una quota di consumo pari a circa il 50% delle risorse termiche di stabilimento.

In questa prima fase è stato possibile ricostruire la struttura energetica aziendale ed avere una fotografia di come viene ad oggi utilizzata l'energia all'interno dello stabilimento. E' stato altresì possibile identificare le aree maggiormente impattanti per andare ad intervenire su queste con misure di efficientamento. L'analisi del circuito delle condense in particolare ha evidenziato come il carico termico residuo in esse contenuto non sia adeguatamente sfruttato e rappresenti invece un ulteriore quota di consumo. E' stata quindi predisposta l'installazione di due scambiatori di preriscaldo in grado di sfruttare questo carico termico per innalzare la temperatura di alcuni fluidi di processo.
Per quanto rigurada gli impianti elettrici si è evidenziata l'opportunità di sostituire alcune apparecchiature, quali per esempio i motori delle pompe e dei gruppi di agitazione dei reattori, obsoleti rispetto alle tecnologie odierne. L'installazione di una serie di *inverter* su alcuni motori ha inoltre permesso di ottimizzare ulteriormente il consumo di energia elettrica.

Nella seconda parte di questo lavoro ci siamo soffermati sullo studio del processo di cristallizzazione che è parte della fase di recupero dello iodio. Questo processo si svolge all'interno di un reattore *batch* agitato nel quale una soluzione iodurata viene concentrata e purificata dalla presenza di sali meno solubili (NaCl e Na_2SO_4) per evaporazione dell'acqua presente, per mezzo della fornitura di calore al sistema. I sali che si vengono a formare, principalmente NaCl, sono poi rimossi per centrifugazione e filtraggio.

La scelta di studiare questo sistema è stata dettata in primo luogo dall'elevato impatto energetico che il processo ha all'interno dell'intero ciclo produttivo. In secondo luogo, da una serie di problematiche impiantistiche, quali la sedimentazione al fondo dei cristalli, che hanno richiesto l'individuazione di soluzioni per mantenere in sospensione la componente solida.

Lo studio è stato condotto utilizzando un *software* di fluidodinamica computazionale per risolvere il campo di moto che si sviluppa all'interno del reattore. Abbiamo quantificato la capacità del gruppo di agitazione esistente di generare circolazione dal fondo alla superficie (*upflow*) ed il flusso movimentato in direzione radiale dallo stesso (*discharge flow*), oltre alla potenza assorbita dal sistema. Questi dati, assieme all'analisi delle componenti verticali di velocità hanno confermato l'inefficiente sviluppo dell'agitazione all'interno del reattore, che non garantisce la sospensione dei cristalli, problematica riscontrata in impianto.

Si sono quindi valutate alcune ipotesi alternative per la soluzione del problema, a partire dall'incremento della velocità di rotazione dell'*impeller* fino alla sostituizione dell'intero gruppo di agitazione. In seguito allo studio effettuato su una diversa configurazione dell'agitatore si è deciso di sostituire l'esistente, andando a risolvere le problematiche manifestate dall'azienda e riducendo le tempistiche di lavorazione.

Il percorso di ottimizzazione della fase di recupero iodio è stato ulteriormente analizzato in dettaglio nell'ultima parte di questo lavoro attraverso la costruzione di un modello matematico per descrivere il processo di cristallizzazione dei sali di NaCl. Grazie a questo modello, siamo stati in grado di riprodurre le condizioni di processo in cui avviene la cristallizzazione, individuando in particolare la resa di separazione della componente solida da quella liquida e l'effetto dei parametri di processo sulla dimensione finale dei sali che si vengono a formare. Questi dati rappresentano due parametri chiave in quanto una maggiore resa di separazione consente di ottenere una soluzione finale più pura mentre le dimensioni dei sali influenzano i processi di centrifugazione e filtraggio che avvengono a valle. La parametrizzazione di alcune variabili quali il calore fornito e le tempistiche di processo ci hanno consentito di individuare le condizioni ottimali di conduzione della cristallizzazione. Si è visto in particolare che a parità di energia totale fornita e di durata del processo, la modulazione differenziata del calore in due fasi distinte consente di ottenere un solido dalle dimensioni maggiori (più facilmente separabile in fase di centrifugazione), a parità di resa finale.

I risultati dello studio descritto in questo lavoro hanno permesso a Spin di:

- realizzare l'*audit* energetico interno in conformità a quanto prescritto dal decreto ministeriale 102/2014;
- analizzare criticamente l'impianto e il processo produttivo, identificando opportunità concrete di efficientamento energetico che sono in corso di realizzazione;
- approfondire la conoscenza di alcuni aspetti del processo (in particolare del processo di recupero iodio) che possono portare ad una gestione più consapevole del processo in un'ottica di riduzione del consumo di energia.

Bibliografia

[1] Spin, Gruppo Bracco (2014), "Comunicazione aziendale interna".

[2] European Commission (2011), "Energy Efficency Plan".

[3] Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana (2014), "Decreto Legislativo 4 luglio 2014, n.102".

[4] Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea (2012), "Direttiva 2012/27/UE del parlamento europeo e del consiglio".

[5] UNI CEI EN ISO 50001 (2011), "Sistemi di gestione dell'energia - Requisiti e linee guida per l'uso".

[6] J. C. Van Gorp (2004), "Enterprising energy management", *Power Energy*, IEEE Power and Energy Magazine, **2(1)**, 59-63.

[7] B. Gopalakrishnan, K. Ramamoorthy , E. Crowe, S. Chaudhari, H. Latif (2014), "Structured approach for facilitating the implementation of ISO 50001 standard in the manufacturing sector", *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, **7**, 154-165.

[8] J. C. Van Gorp (2005), "Using key performance indicators to manage energy costs", *Strategic Planning for Energy and the Environment*, **25 (2)**.

[9] M. Dörr, S. Wahren, T. Bauernhansl (2013), "Methodology for energy efficiency on process level", *46th CIRP conference on manufacturing systems*, **7**, 652-657.

[10] B. Jovanovic, J. Filipovic (2016), "ISO 50001 standard-based energy management maturity model - Proposal and validation in industry", *Journal of Cleaner Production*, **112**, 2744-2755.

[11] Ministero dello Sviluppo Economico (2015), "Chiarimenti in materia di diagnosi energetica nelle imprese", Maggio 2015.

[12] ENEA (2015), "Elementi su come elaborare la documentazione necessaria al rispetto degli obblighi previsti nell'art. 8 del decreto legislativo102/2014 in tema di diagnosi energetica".

[13] http://www.meteo.osmer.fvg.

[14] VR. Dhole, B. Linnhoff (1993), "Total site targets for fuel, co-generation, emissions, and cooling", *Computers & Chemical Engineering*, **17**, 101-109.

[15] R. Hackl, S. Harvey (2015), "From heat integration targets toward implementation a TSA (total site analysis)-based design approach for heat recovery systems in industrial clusters", *Energy*, **90**, 163-172.

[16] R. Hackl, S. Harvey (2014), "Implementing energy efficiency measures in industrial clusters – A design approach for site-wide heat recovery systems", *Chemical Engineering Transactions*, **39**.

[17] E. Alkaya, G. N. Demirer (2015), "Reducing water and energy consumption in chemical industry by sustainable production approach: a pilot study for polyethyleneterephthalate production", *Journal of Cleaner Production*, **99**, 119-128.

[18] D. Saygin, M.K. Patel, E. Worrell, C. Tam, D.J. Gielen (2011), "Potential of best practice technology to improve energy efficiency in the global chemical and petrochemical sector", *Energy*, **36**, 5779-5790.

[19] www.spiraxsarco.com

[20] V. H. Hans (2002), "New aspects of the arrangement and geometry of bluff bodies in ultrasonic vortex flow meters", *IEEE Instrumentation and measurement technology conference*, Anchorage, AK, Usa, 21-23 May 2002.

[21] M. Anklin, W. Drahm, A. Rieder (2006), "Coriolis mass flowmeters: Overview of the current state of the art and latest research", *Flow Measurement and Instrumentation*, **17**, 317-323.

[22] C. Apple, M. Anklin, W.Drahm (2003), "Mass Flowmeters, Coriolis", *Instrument Engineers' Handbook: Process Measurement and Analysis*, **I**, capitolo 2.11.

[23] R. H. Perry (1999), "Perry's Chemical Engineers' Handbook - 7th edition", *McGraw-Hill*.

[24] N. Desantis, I. Peretto, S. Incandela, C. F. Viscardi (2003), "Process for the recovery of iodine from aqueous solutions containing iodinated organic compounds", *United States Patent*, US6602419B1.

[25] J.M. Coulson, J.F. Richardson (1999), "Mass Flowmeters, Coriolis", *Coulson & Richardson's Chemical Engineering*, **Volume I**, capitolo 6.

[26] L. M. K. Boelter, V. H. Cherry, H. A. Johnson and R. C. Martinelli (1965), "Heat Transfer Notes", *McGraw-Hill*

[27] T.H. Chilton, T. B. Drew, R. H. Jebens (1944), "Heat transfer coefficients in agitated vessels", *Chemical Engineering Science*, **36**, 570.

[28] C. K. Harris, D. Roekaerts, F. J. J. Rosendal, F. G. J. Buitendijk, Ph. Daskopoulos, A. J. N. Vreenegoor, H. Wang (1996), "Computational Fluid Dynamics for Chemical Reactor Engineering", *Chemical Engineering Science*, **10**, 1569-1594.

[29] P. Vrabel, R. G. J. M. Van der Lans, K. C. A. M. Luyben, L. Boon, A. W. Nienow, (2000), "Mixing in large-scale vessels stirred with multiple radial or radial and axial up-pumping impellers", *Chemical Engineering Science*, **55**, 5881-5896.

[30] A. Brucato, M. Ciofalo, F. Grisafi, R. Tocco (2000), "On the simulation of stirred tank reactors via computational fluid dynamics", *Chemical Engineering Science*, **55**, 291-302.

[31] A. Brucato, M. Ciofalo, F. Grisafi, R. Tocco (1998), "Numerical prediction of flow fields unbaffled stirred vessels: a comparison of alternative modelling approaches", *Chemical Engineering Science*, **21**, 3653-3684.

[32] A. Bakker, R.D. Laroche, M.H. Wang, R.V. Calabrese (1997), "Sliding Mesh Simulation of Laminar Flow in Stirred Reactors", *Chemical Engineering Research and Design*, **75 (1)**, 42-44.

[33] A. Serra, M. Campolo, A. Soldati (2001), "Time-dependent finite-volume simulation of the turbulent flow in a free-surface CSTR", *Chemical Engineering Science*, **56**, 2715-2720.

[34] S. M. Kresta, P. E. Wood (1993), "The flow field produced by a pitched blade turbine: Characterization of the turbulence and estimation of the dissipation rate", *Chemical Engineering Science*, **48**, 1761-1774.

[35] A. D. Harvey, C. K. Lee, S. E. Rogers (1995), "Steady-state modeling and experimental measurement of a baffled impeller stirred tank", *The American Institute of Chemical Engineers Journal*, **41**, 2177-2186.

[36] M. Campolo, A. Paglianti, A. Soldati (2002), "Fluid Dynamic Efficiency and Scale-up of a Retreated Blade Impeller CSTR", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41**, 164-172.

[37] S. Nagata (1975), "Mixing: Principles and Applications", *Kodansha: Tokyo, Japan.*

[38] M. Campolo, A. Soldati (2002), "Appraisal of Fluid Dynamic Efficiency of Retreated-Blade and Turbfoil Impellers in Industrial-Size CSTR", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41**, 1370-1377.

[39] M. Campolo, F.Sbrizzai, A. Soldati (2003), "Time-dependent flow structures and Lagrangian mixing in Rushton-impeller baffled-tank reactor", *Chemical Engineering Science*, **58**, 1615-1629.

[40] D. A. J. Knight, G. D. Mallison (1995), "Computing stream functions on arbitrary meshes", *Twelfth Australasian Fluid Mechanics Conference*, University of Sidney, Sidney, Australia, 10-15 December 1995.

[41] Q. Xu, J. Cao, S. Gao (2011), "Computing Streamfunction and Velocity Potential in a Limited Domain of Arbitrary Shape. Part I: Theory and Integral Formulae", *Advances in Atmospheric Sciences*, **28**, 1433-1444.

[42] CD-Adapco (2008), "StarCD Manual", *Methodology.*

[43] S. A. Faroughi and C. Huber (2014), "Unifying the relative hindered velocity in suspensions and emulsions of nondeformable particles", *Geophysical Research Letters*, **42**, 53-59.

[44] B. D. Randolph, M. A. Larson (1988), "Theory of particulate processes", *Academic Press, Inc. (London).*

[45] D. L. Marchisio, R. D. Vigil, R. O. Fox (2003), "Quadrature method of moments for aggregation–breakage processes", *Powder Technology*, **258**, 322-334.

[46] D. L. Marchisio, M. Soos, J. Sefcik, M. Morbidelli, A. A. Barresi, G. Baldi (2006), "Effect of fluid dynamics on particle size distribution in particulate processes", *Chemical Engineering & Technology*, **29(2)**, 191-199.

[47] J. Baldyga (2016), "Mixing and Fluid Dynamics Effects in Particle Precipitation Processes", *Kona Powder and Particle Journal*, **33**, 127-149.

[48] B. A. Ali, M. Borner, M. Peglow, G. Janiga, A. Seidel-Morgenstern, D. Thevenin (2015), "Coupled Computational Fluid Dynamics-Discrete Element Method Simulations of a Pilot Scale Batch Crystallizer", *Crystal Growth Design*, **15**, 145-155.

[49] Z. Zhang, Q.Chen (2007), "Comparison of the Eulerian and Lagrangian methods for predicting particle transport in enclosed spaces", *Atmospheric Environment*, **41(25)**, 5236-5248.

[50] Stefan Schorsch, Thomas Vetter, Marco Mazzotti (2012), "Measuring multidimensional particle size distributions during crystallization" *Chemical Engineering Science*, **77**, 130-142.

[51] Stefan Schorsch, David R. Ochsenbein, Thomas Vetter, Manfred Morari, Marco Mazzotti (2014), "High accuracy online measurement of multidimensional particle size distributions during crystallization" *Chemical Engineering Science*, **105**, 155-168.

[52] K. Hutton, N. Mitchell, P. J. Frawley (2012), "Particle size distribution reconstruction: The moment surface method", *Powder Technology*, **222**, 8-14.

[53] S. Agrawal, T. Paterson, J. Jones, J. McLeod, J. Bronlund (2015), "Mathematical modelling and analysis of an industrial scale evaporative crystallizer producing lactose monohydrate", *Food and Bioproducts Processing*, **97**, 1-11.

[54] S. Agrawal, T. Paterson, J. Jones, J. McLeod, J. Bronlund (2016), "A mathematical model based parametric sensitivity analysis of an evaporative crystallizer for lactose monohydrate", *Food and Bioproducts Processing*, **97**, 1-11.

[55] http://cfamm.ucr.edu/documents/eds-intro.pdf.

[56] C. J. Asselberg (1978), "Evaporating crystallizer - A study of factors in operation and design of salt evaporators"

[57] A. Abbas, J. A. Romagnoli (2007), "Multiscale modeling, simulation and validation of batch cooling crystallization", *Separation and Purification Technology*, **53(2)**, 153-163.

[58] J. McLeod, (Ph.D. thesis) (2007), "Nucleation and growth of alpha lactose monohydrate. Massey University."

[59] Y. Shi, B. Liang, R. W. Hartel (1990), "Crystallization kinetics of alpha-lactose monohydrate in a continuous cooling crystallizer", *Journal of Food Science*, **55(3)**, 817-820.

[60] J. Su, Z. Gu, Y. Li, S. Feng, X. Y. Xu (2007), "Solution of population balance equation using quadrature method of moments with an adjustable factor", *Chemical Engineering Science*, **62**, 5897-5911.

Appendice

A

Modello di riferimento

Riportiamo di seguito il modello proposto da Agrawal (Agrawal *et al.*, 2015 [53] e 2016 [54]) per la cristallizzazione del lattosio monoidrato all'interno di un reattore continuo. Questo modello è stato utilizzato quale riferimento per lo sviluppo del modello del reattore *batch* presentato nel capitolo 4. Il lavoro proposto da Agrawal presuppone innanzitutto una serie di ipotesi semplificative di seguito riportate:

1. il cristallizzatore opera in condizioni di perfetta miscelazione; la temperatura, i cristalli in sospensione ed il grado si supersaturazione sono uniformi su tutto il dominio;

2. vengono trascurati i fenomeni di aggregazione e rottura;

3. le cinetiche di crescita e nucleazione, ricavate da dati di letteratura per test di laboratorio, vengono applicate al caso industriale e considerate indipendenti dalla scala del processo;

4. vengono trascurate le fluttuazioni di portata e temperatura in ingresso al sistema.

In figura A.1 è riportato lo schema generale del cristallizzatore evaporativo continuo. M [kg] indica la massa totale del sistema, C [kg(kg di soluzione)$^{-1}$] la concentrazione di lattosio in soluzione, φ [(kg soluzione)(kg di miscela)$^{-1}$] la frazione liquida e k_{evap} (kg min^{-1}) il tasso di evaporazione.

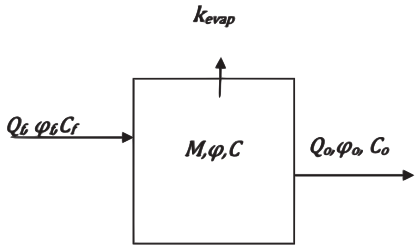


Figura A.1: Schema generale del cristallizzatore evaporativo

Q_f e Q_o [kg/min] indicano infine le portate in massa in ingresso ed uscita dal cristallizzatore. Il processo si compone di due fasi consecutive. Nella prima fase viene fornito calore al sistema facendo evaporare l'acqua in eccesso e regolando la portata in ingresso in modo tale da mantenere costante il volume totale (*semi-batch*). Raggiunta la condizione di sovrasaturazione della soluzione inizia il processo di cristallizzazione che porta alla formazione dei solidi con conseguente aumento della densità della miscela. Ottenuta la densità richiesta viene aperta la valvola di scarico ed il funzionamento dell'evaporatore passa da *semi-batch* a continuo. Il flusso in ingresso viene in questo caso impostato in modo tale da mantenere costante la massa totale. Con riferimento alla figura A.1, il bilancio di massa per il lattosio nel cristallizzatore può essere scritto come:

$$\frac{d}{dt}[M\varphi C] + \frac{d}{dt}[0.95(1-\varphi)] = Q_f\varphi_f C_f - Q_0\varphi_0 C_0 + 0.95Q_f(1-\varphi_f) \\ -0.95Q_0(1-\varphi_0) \tag{A.1}$$

Il fattore moltiplicativo di 0.95 viene introdotto per cosiderare l'acqua presente all'interno dei cristalli. Nella prima fase del processo, considerando un'alimentazione priva di cristalli solidi ($\varphi_f = 1$) l'equazione A.1 diventa:

$$\frac{d}{dt}[M\varphi C] + \frac{d}{dt}[0.95(1-\varphi)] = Q_f C_f \tag{A.2}$$

e differenziando:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{M[0.95 - C]\frac{d\varphi}{dt} - [\varphi C + 0.95(1-\varphi)]\frac{dM}{dt}}{M\varphi} \tag{A.3}$$

Per quanto riguarda la massa totale invece, possiamo scrivere:

$$\frac{dM}{dt} = Q_i - k_{avap} \tag{A.4}$$

Dato che in questa prima fase il cristallizzatore opera a volume costante, l'alimentazione viene definita da:

$$\frac{Q_i}{\rho_s} = \frac{k_{evap}}{\rho_w} \tag{A.5}$$

con ρ_s e ρ_w rispettivamente densità della soluzione e dell'acqua [kg/m^3].

Per quanto riguarda invece la seconda fase in cui il cristallizzatore lavora in continuo e a massa costante, il bilancio per il soluto si esprime come:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{Q_f}{M}\frac{C_f}{\varphi} - \frac{C}{\tau} - \frac{0.95(1-\varphi)}{\tau\varphi} - \frac{(C-0.95)}{\varphi}\frac{d\varphi}{dt} \tag{A.6}$$

dove il tempo di residenza del sistema τ viene calcolato come:

$$\tau = \frac{M}{Q_o} \tag{A.7}$$

Queste equazioni lasciano da definire i termini relativi alla frazione liquida del sistema ovvero φ e $\frac{d\varphi}{dt}$. La frazione liquida dipende dal volume dei cristalli che si vengono a formare ed è quindi legato alla distribuzione dimensionale delle particelle (CSD), definita dalle *population balance equations* (PBE), che nel caso specifico si esprimono come:

$$\frac{\partial n(L,t)}{\partial t} = -G\frac{\partial n(L)}{\partial L} - \frac{n(L)}{\tau} \tag{A.8}$$

dove n(L) [# kg_{slurry}^{-1} μm^{-1}] rappresenta la numerosità della generica classe di particelle di dimensione L e varia in funzione della crescita dei cristalli (espressa secondo il tasso G [μm min^{-1}]) ed il tempo di residenza del sistema τ [min]. Il sistema di equazioni A.8 viene risolto imponendo le seguenti condizioni al contorno:

$n(L_0, t) = \frac{B_{p,s}}{G}$
$n(\infty, t) = 0$
$n(L, 0) = n_i(L)$

$B_{p,s}$ [# min^{-1} kg_{slurry}^{-1}] indica il tasso di nucleazione e prende quindi in considerazione la formazione di cristalli che avviene alla scala più piccola L_0. Risolvendo le *population balance equations* è possibile ricostruire la distribuzione dimensionale dei cristalli e ricavare quindi la frazione liquida della miscela e la sua variazione in funzione del tempo:

$$\varphi = 1 - \rho_s \int_0^\infty L^3 n dL \tag{A.9}$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = -3\rho_s G \int_0^\infty L^2 n dL \tag{A.10}$$

Agrawal (Agrawal *et al.*[54]) utilizza il *Method of Moments* presentato da Randolph [44] per trasformare le PBE da equazioni alle derivate parziali (PDE) in una serie di equazioni alle derivate ordinarie (ODE). In questo modo è possibile caratterizzare il fenomeno della cristallizzazione senza dover ricostruire l'intera PSD ma facendo riferimento solamente ad alcuni momenti specifici della distribuzione. Gli unici svantaggi connessi con l'utilizzo di questo metodo sono l'impossibilità di modellare tassi di crescita dipendenti dalla grandezza dei cristalli (Abbas *et al.*, 2007 [57]) ed il fatto che la perfetta ricostruzione della CSD richiederebbe la conoscenza del valori di un numero infinito di momenti.

Abbiamo visto come i momenti significativi della CSD siano quelli fino al quarto ordine, per i quali possiamo scrivere:

$$\frac{dm_0}{dt} = B - \frac{m_0}{\tau} \tag{A.11}$$

$$\frac{dm_1}{dt} = Gm_0 - \frac{m_1}{\tau} \tag{A.12}$$

$$\frac{dm_2}{dt} = 2Gm_1 - \frac{m_2}{\tau} \tag{A.13}$$

$$\frac{dm_3}{dt} = 3Gm_2 - \frac{m_3}{\tau} \tag{A.14}$$

$$\frac{dm_4}{dt} = 4Gm_3 - \frac{m_4}{\tau} \tag{A.15}$$

Nel caso di un processo di tipo *batch* o come nella prima parte di questo processo *semi-batch*, il secondo termine nella parte destra delle equazioni si annulla in quanto $\tau = \infty$ per $Q_o = 0$. Dato che il momento di terzo ordine della distribuzione è rappresentativo del volume di solido, la frazione liquida φ viene quindi espresso come:

$$\varphi = 1 - \rho_c m_3 \tag{A.16}$$

Differenziando l'equazione A.16 e riprendendo la A.14 otteniamo:

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\rho_c \frac{dm_3}{dt} = -3G\rho_c m_2 \tag{A.17}$$

Sempre secondo Randolph *et al.*[44], è possibile esprimere il diametro medio delle particelle, pesato in base al volume, come rapporto tra i momenti di quarto e terzo ordine:

$$D[4,3] = \frac{m_4}{m_3} \tag{A.18}$$

Il contenuto di cristalli C_c [kg(kg di miscela)$^{-1}$] si esprime come:

$$C_c = m_3 \rho_c \tag{A.19}$$

Il contenuto totale di solidi TS [kg(kg di miscela)$^{-1}$] si ricava da:

$$TS = \varphi C + 0.95 C_c \tag{A.20}$$

Infine la densità della miscela viene espressa come:

$$\rho_s = 983,2 e^{0,0042(TS)} \tag{A.21}$$

Cinetiche di nucleazione e cristallizzazione

Nel corso della prima fase del processo, in assenza di cristalli già formati ed ipotizzando non sia presente una fase solida esterna al sistema (*seeding*) che possa favorire la nascita dei cristalli, la formazione degli stessi avviene per nucleazione primaria, con un tasso che viene espresso come:

$$B_p = k_{n,p}(C - C_s)^p \tag{A.22}$$

Nella seconda fase invece, in presenza di cristalli già formati, il meccanismo principale di formazione è la nucleazione secondaria, il cui tasso viene espresso come:

$$Bs = k_{n,s}(C - C_s)^b C_c^j \tag{A.23}$$

$k_{n,p}$ [# $min^{-1}(kg_{slurry}{}^{-1})((kg_{sale})(kg_{acqua})^{-1})^{-p}$]
e $k_{n,s}$ [# $min^{-1}(kg_{cristalli}{}^{-j})((kg_{sale})(kg_{acqua})^{-1})^{-b}$] indicano le constanti di nucleazione e vengono ricavate da dati di letteratura, così come gli ordini j, p e b. Il tasso di crescita G invece viene espresso come:

$$G = k_g(C - C_s)^g \tag{A.24}$$

Nuovamente k_g [μm $min^{-1}((kg_{sale})(kg_{acqua})^{-1})^{-g}$] indica la costante di nucleazione e g l'ordine. Questa espressione rappresenta un tasso di crescita indipendente dalla dimensione dei cristalli e questo può risultare un limite del modello nei casi in cui questa ipotesi non risulti corretta.

Validazione del modello

La validazione del modello introdotto al paragrafo precedente è stata fatta ricostruendo l'analisi riportata in Agrawal *et al.*[54]. Il sistema di equazioni differenziali ordinarie (massa, concentrazione, frazione liquida e momenti della distribuzione) è stato implementato in Octave e risolto utilizzando il pacchetto *odepkg*.

In figura A.2 viene confrontato l'andamento del diametro medio dei cristalli al variare del tasso di crescita G. In letteratura si trovano diversi valori di k_g e g per il lattosio ma la maggior parte di questi rientrano tra quelli proposti da McLeod *et al.*, 2007 [58] (rispettivamente 7 e 1,3) e quelli introdotti da Shi *et al.*, 1990 [59] (rispettivamente 364 e 2,6) che vengono quindi presi come casi limite. Possiamo notare come il diametro medio cresca più rapidamente utilizzando i valori proposti da Shi *et al.*[59] ma che il valore finale differisca di soli 10 micron. Il grafico a sinistra in figura A.2 indica i risultati ottenuti dalle nostre simulazioni, quello a destra i dati riportati da Agrawal. Il confronto tra i due grafici ci fornisce una prima indicazione della corretta implementazione del modello.

Lo stesso tipo di confronto è stato effettuato al variare del tasso di nucleazione primaria (A.3). In questo caso, mantenedo costanti tutti gli altri

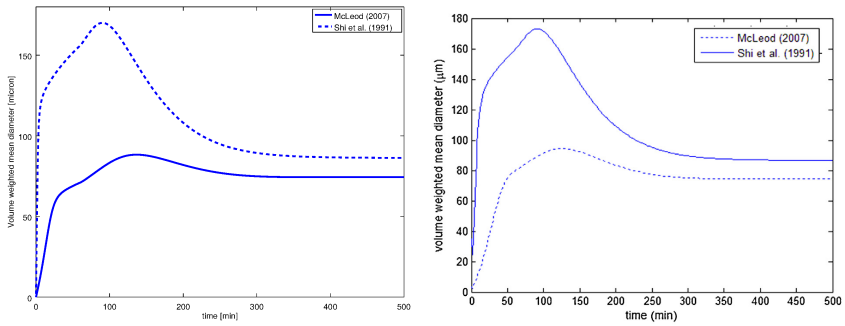


Figura A.2: Andamento del diametro medio dei cristalli in funzione del tasso di crescita (sinistra) confrontato con i risultati in Agrawal *et al.*[54] (destra).

parametri della simulazione, è stato fatto variare il valore della costante di nucleazione primaria $k_{n,s}$ con valori rispettivamente pari a $3.1x10^7$,$3.1x10^8$ e $3.1x10^9$. Anche in questo secondo caso possiamo affermare che le nostre simulazioni riproducono i risultati già ottenuti da Agrawal. In particolare notiamo come al variare della costante $k_{n,s}$ il valore assunto dal diametro medio dei cristalli cresca più o meno rapidamente nella prima fase, con un valore massimo, riscontrabile al termine della fase *batch* che non incide sulla dimensione finale raggiunta dai cristalli.

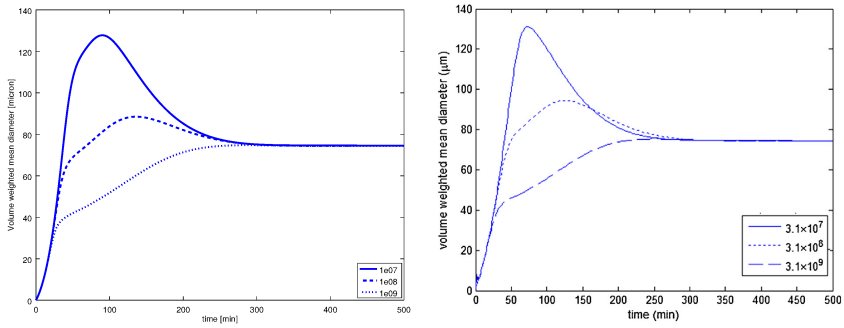


Figura A.3: Andamento del diametro medio dei cristalli in funzione del tasso di nucleazione primaria (sinistra) confrontato con i risultati in Agrawal *et al.*[54] (destra).

L'effetto della variabilità del tasso di nucleazione secondaria sulle dinamiche della cristallizzazione è riportato nelle figure da A.4 a A.6. Fissato un valore di riferimento per la costante $k_{n,s}$ pari a 10^{10}, si è valutata la risposta dal sistema ad una modifica della stessa, attribuendole un valore di un ordine di grandezza inferiore (10^{09}) o superiore (10^{11}) rispetto al dato di riferimento. Per quanto riguarda il contenuto di cristalli (figura A.4), il valore cresce

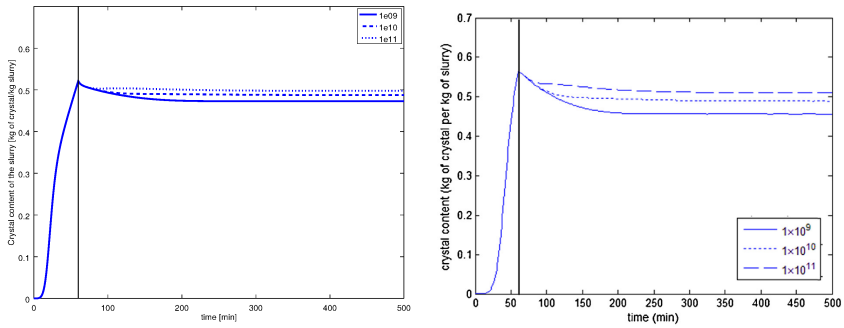


Figura A.4: Andamento del contenuto di cristalli in funzione del tasso di nucleazione secondaria (sinistra) confrontato con i risultati in Agrawal *et al.*[54] (destra).

all'aumentare del tasso di nucleazione secondaria, comportamento spiegabile con il fatto che è maggiore la quantità di lattosio cha passa dalla soluzione alla fase solida. La concentrazione di soluto segue un andamento inverso

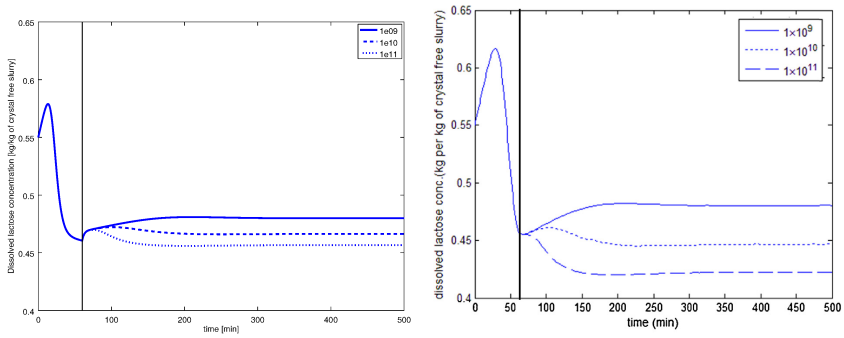


Figura A.5: Andamento della concentrazione di soluto in funzione del tasso di nucleazione secondaria (sinistra) confrontato con i risultati in Agrawal *et al.*[54] (destra).

rispetto al contenuto di cristalli, ed un aumento della costante di nucleazione determina una diminuzione della concentrazione finale di lattosio in soluzione. Particolarmente interessante l'andamento del diametro medio delle particelle (figura A.6) che riscontriamo nelle nostre simulazioni così come nel modello proposto in [54]. Risulta evidente come questa variabile sia uno dei parametri fondamentali del processo, in grado di regolare la dimensione finale della componente solida. Al diminuire del tasso di nucleazione infatti, il valore finale del diametro medio delle particelle cresce da 40 a più di 120 micron.

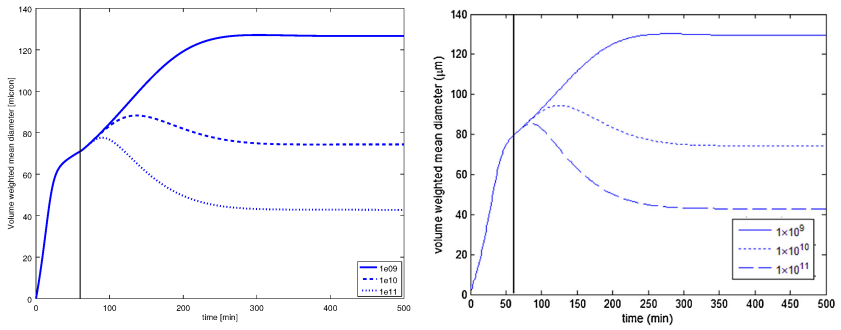


Figura A.6: Andamento del diametro medio dei cristalli in funzione del tasso di nucleazione secondaria (sinistra) confrontato con i risultati in Agrawal *et al.*[54] (destra).

Ultima variabile di processo studiata è la temperatura, in particolare ci siamo soffermati in un range compreso tra 50°C e 70°C, confrontando anche in questo caso i risultati delle simulazioni con quanto riportato in letteratura. Abbiamo riscontrato pieno accordo tra i dati ottenuti ed i risultati in Agrawal [54].

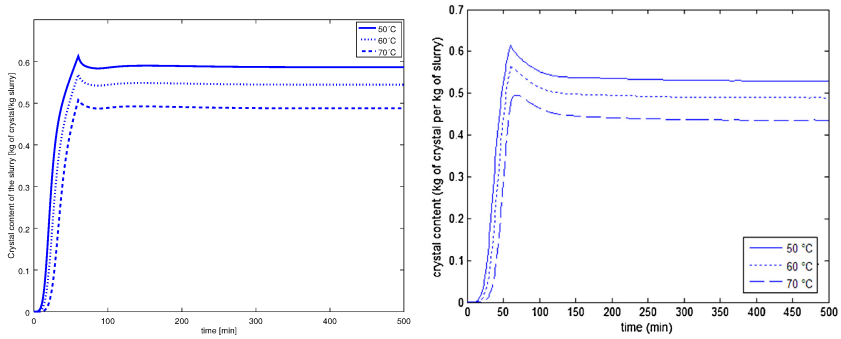


Figura A.7: Andamento contenuto di cristalli in funzione della temperatura (sinistra) confrontato con i risultati in Agrawal *et al.*[54] (destra).

Nello specifico, all'aumentare della temperatura di processo, cresce di conseguenza la concentrazione di lattosio in soluzione (figura A.8) e diminuisce il contenuto di cristalli (figura A.7). Per quanto rigurda invece il diametro medio delle particelle questo non sembra essere influenzato dalla temperatura delle diverse fasi di processo (figura A.9).

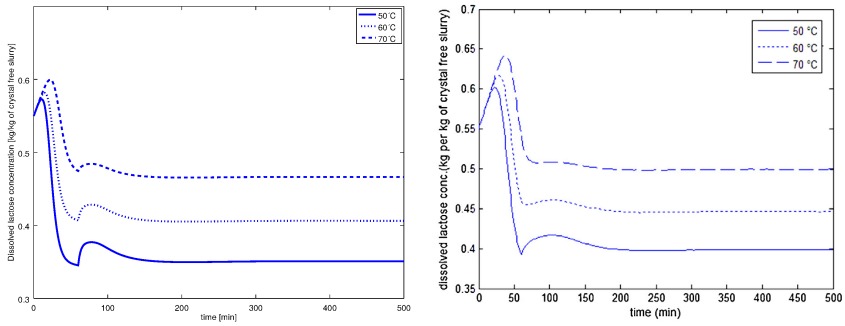


Figura A.8: Andamento della concentrazione di soluto in funzione della temperatura (sinistra) confrontato con i risultati in Agrawal *et al.*[54] (destra).

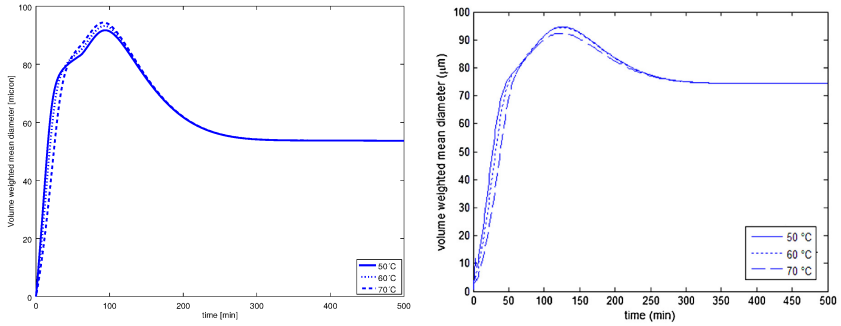


Figura A.9: Andamento del diametro medio dei cristalli in funzione della temperatura (sinistra) confrontato con i risultati in Agrawal *et al.*[54] (destra).