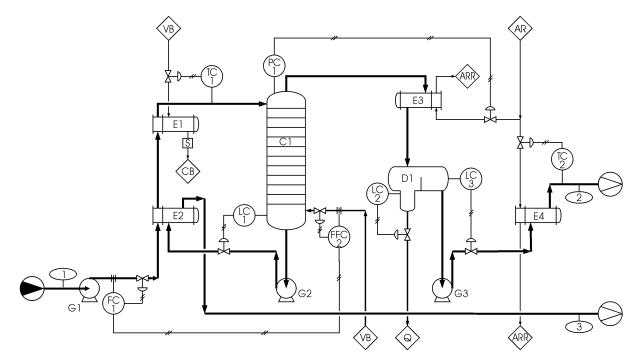
# Tema di Tecnologie Chimiche Industriali – 2025

## Prima parte

## Schema



- LEGENDA
  C1 Colonna di stripping
  D1 Decantatore
  E1 Preriscaldatore alimentazione
  E2 Scambiatore testa -coda
  E3 Condensatore vapori di testa
- Raffreddatore prodotto di testa G1 Pompa alimentazione

- G2 Pompa prodotto di coda
  G3 Pompa prodotto di testa
  AR Acqua di raffreddamento
  ARR Acqua di raffreddamento a
  ricicio
- Condensa bassa pressione Reflui a trattamento Vapore bassa pressione
- VB
- 1 Alimentazione
  - Prodotto volatile
- Prodotto di coda

## Seconda parte

#### Quesito 1

Determinazione grafica del numero degli stadi e bilancio di una colonna di stripping.

Sul piano cartesiano si traccia la linea (retta) di equilibrio, secondo l'equazione Y=0,25·X, tra X = 0 e X =  $X_i$  = 0,3; poi si traccia la retta di lavoro per il rapporto (F/V)<sub>MAX</sub>, dal punto di uscita del liquido strippato (0,04;0) fino a incrociare la retta d'equilibrio a X =  $X_i$  = 0,3 trovando  $Y_{pinch}$  = 0,075.

Si calcola Y<sub>u</sub>:

$$(F/V)_{MAX} = (Y_{pinch} - 0)/(X_i - X_u) = 0.075/(0.3 - 0.04) = 0.2885$$
  
 $(F/V)_{op} = 0.7 \cdot (F/V)_{MAX} = 0.202$   
 $(F/V)_{op} = (Y_u - 0)/(X_i - X_u)$   
 $Y_u = (F/V)_{op} \cdot (X_i - X_u) = 0.202 \cdot (0.3 - 0.04) = 0.0525$ 

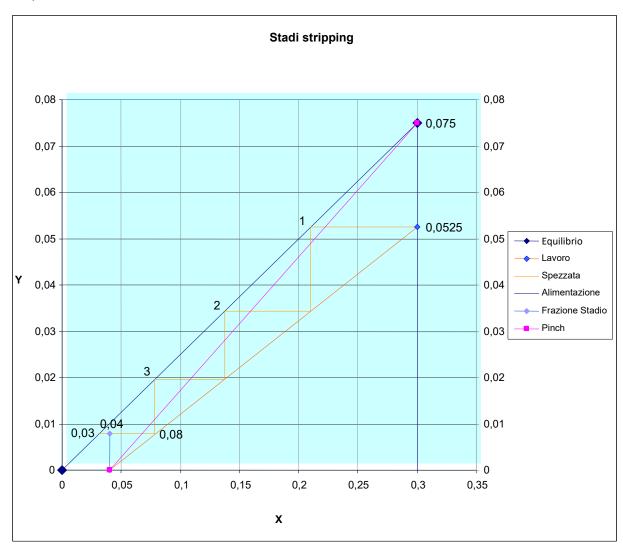
Si traccia la retta di lavoro operativa tra i punti  $(X_u = 0.04; Y_i = 0)$  e  $(X_i = 0.3; Y_u = 0.0525)$ .

Si traccia la spezzata che dà il numero degli stadi a partire da  $(X_i = 0.3; Y_u = 0.0525)$  fino a oltrepassare  $X_u = 0.04$ .

Si calcola la frazione di stadio dalle differenze delle ascisse rispetto al valore di X<sub>u</sub> in rapporto allo stadio intero:

Frazione Stadio = 
$$\frac{0.08 - 0.04}{0.08 - 0.03}$$
 = 0,8

## Risultano 3,8 stadi



#### Quesito 2

Tensione di vapore delle sostanze pure a 20°, 293,15 K

n-Esano:

$$lnP = A - \frac{B}{T+C} = 14,0568 - \frac{2852,42}{293,15-42,7089} = 2,667216$$

 $P_{C6} = 14,39982 \approx 14,4 \text{ kPa}$ 

n-Ottano:

$$lnP = A - \frac{B}{T+C} = 14,2368 - \frac{3304,16}{293,15-55,2278} = 0,349235$$

$$P_{C8} = 1,417982 \approx 1,42 \text{ kPa}$$

Tensione di vapore della miscela a 20°, 293,15 K per la frazione molare del n-esano di 0,4:

$$P = P_{C6} x_{C6} + P_{C8} (1 - X_{C6}) = 14,39982 \cdot 0,4 + 1,417982 \cdot (1 - 0,4) = 6,61072 \text{ kPa} \approx 6,61 \text{ kPa}$$

La miscela a 20 °C bolle per P ≈ 6,61 kPa

#### Quesito 3

## Trattamento a fanghi attivi

Il trattamento a fanghi attivi rappresenta il tipico processo per il trattamento delle acque reflue con lo scopo di rimuovere le sostanze organiche biodegradabili presenti nei reflui urbani. Trova applicazione anche in molti settori industriali dove si formano reflui ricchi di materiale biodegradabile.

Il parametro più importante per valutare il grado di inquinamento dei reflui civili è la domanda biologia di ossigeno, il BOD<sub>5</sub>, definito come la quantità di ossigeno richiesta per degradare la sostanza organica presente nel refluo in 5 giorni. Si misura in ppm di ossigeno. Simile è il COD, domanda chimica di ossigeno, in cui l'ossidante è il bicromato di potassio, che richiede solo due ore. Il COD, pur essendo correlabile al BOD, non misura la biodegradabilità degli inquinanti ma è utile nella gestione del processo per la rapidità della misura in confronto a quella del BOD.

Gli impianti di trattamento delle acque reflue tipicamente prevedono trattamenti preliminari per la rimozione di solidi grossolani, sabbie e oli e il trattamento primario di sedimentazione per la rimozione dei solidi sedimentabili.

Il trattamento biologico a fanghi attivi prevede l'aerazione del surnatante, proveniente dalla sedimentazione primaria, in apposite vasche per favorire la crescita di microrganismi aerobi che si nutrono della sostanza organica presente nel refluo ormai in soluzione o, comunque, in forma non sedimentabile come solidi sospesi. I microrganismi, sviluppandosi, formano delle colonie costituenti il cosiddetto fango attivo che esplica una rapida azione adsorbente e coagulante nei confronti del carico organico rendendone possibile la separazione dalla fase liquida. Dopo un adeguato tempo di soggiorno, il refluo passa in un sedimentatore dove si separa il refluo chiarificato dal fango attivo, che in parte costituisce il fango di riciclo alla vasca di aerazione e in parte il fango di supero che va al trattamento fanghi.

Il surnatante in uscita dalla sedimentazione secondaria è comunque ricco di nutrienti e di microrganismi, per cui tipicamente possono rendersi necessari ulteriori trattamenti e la clorazione finale per potere immettere il refluo in un corpo idrico.

I nutrienti, sostanze ammoniacali e fosfati, sono sostanze tipicamente presenti nei reflui urbani, in quanto prodotti del metabolismo umano, e nei reflui di industrie alimentari o che comunque trattano materiale biologico. Sono sostanze che potrebbero favorire l'eutrofizzazione nei corpi idrici recipienti con crescita abnorme di materiale algale che poi consumerebbe ossigeno decomponendosi. La rimozione biologica delle sostanze ammoniacali comporta una prima fase, in cui si ha l'ossidazione dell'azoto ammoniacale a nitrato, e una seconda, in cui i nitrati sono ridotti ad azoto elementare. La nitrificazione avviene in vasche di aerazione e può essere associata all'aerazione del trattamento secondario. La denitrificazione avviene in un'apposita vasca con microrganismi che, in assenza di ossigeno disciolto, utilizzano, per ossidare la sostanza organica, l'ossigeno dei nitrati riducendoli a N<sub>2</sub>.

#### Digestione anaerobica

La digestione anaerobica è un processo in cui la degradazione microbica della sostanza organica avviene in assenza d'aria con un meccanismo riduttivo e con formazione di un biogas, costituito prevalentemente da metano e CO<sub>2</sub>, che può essere utilizzato come combustibile. Tipicamente trova applicazione per reflui ad elevato carico organico, come possono essere i fanghi, primario e di supero, del processo a fanghi attivi, con portate importanti che giustifichino, data la complessità del processo, adeguati investimenti per il controllo e la sicurezza.

Le trasformazioni biochimiche che avvengono si possono così riassumere:

- Idrolisi di grassi, proteine e carboidrati rispettivamente ad acidi grassi e glicerina, aminoacidi, zuccheri semplici
- Acidogenesi con formazione di acidi C2 e C3, alcoli, CO<sub>2</sub>
- Acetogenesi con formazione di acido acetico, alcol etilico, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>
- Metanogenesi con formazione di metano

In un impianto avviato, le fasi elencate si realizzano contemporaneamente. I controlli di processo, specie di temperatura, di pH e del rimescolamento, risultano particolarmente importanti per mantenere lo stato stazionario e l'equilibrio tra le varie trasformazioni. Il pH si mantiene poco sopra la neutralità. La temperatura influenza la tipologia dei microrganismi che si formano e l'equilibrio fra le varie specie. In ogni caso le fluttuazioni di temperatura e pH devono essere minime. Prevalentemente si opera a poco più di 30° e i microrganismi che si sviluppano sono detti mesofili. Il fango si ricircola per mantenere l'omogeneità; sul fondo del digestore si raccoglie il fango ispessito che viene prelevato in base al tasso di aggiunta del fango fresco. Il fango da digestione anaerobica, detto digestato, è un buon fertilizzante.

Salvaguardia dell'ambiente e della salute degli addetti agli impianti di depurazione

Limitando l'analisi allo specifico degli impianti di depurazione, notiamo che il problema è più rilevante per il trattamento a fanghi attivi. La digestione anaerobica avviene in apparecchiature chiuse e produce un fango stabilizzato. Nei fanghi attivi, anche se sono possibili opportune coperture, è necessario assicurare l'aerazione per garantire condizioni aerobie ed è invitabile la formazione di aerosol che possono contenere patogeni. Il rischio si può mitigare indossando opportuni dispositivi di protezione individuali e soggiornando il meno possibile in prossimità di apparecchiature aperte, come le di vasche di aerazione. Gli aerosol possono interessare anche aree esterne, per cui è opportuno prevedere un'area di rispetto attorno all'impianto. Un altro rischio potrebbe essere la fuoruscita accidentale di materiale non trattato da fronteggiare con un opportuno piano d'emergenza.

#### Quesito 4

Il processo di steam-cracking è il processo produttivo dei più importanti prodotti di base della petrolchimica, quali etilene, propilene, buteni, da cui derivano tante altre produzioni. Lo steam cracking è un cracking termico in presenza di vapor d'acqua che trasforma frazioni leggere del petrolio come la *virgin naphta* in alcheni leggeri che sono i monomeri di importanti polimeri, quali il polietilene e il polipropilene.

Lo steam-cracking può utilizzare diverse alimentazioni. In Europa è diffuso l'uso della virgin naphta, frazione petrolifera corrispondente alla benzina pesante del topping. Si opera a temperature elevate, tipicamente tra gli 800 e i 900 °C, in presenza di vapor d'acqua per abbassare la pressione parziale degli idrocarburi e favorire le reazioni endotermiche che decorrono con aumento del numero delle moli, come le deidrogenazioni e il cracking.

$$R-CH_2-CH_2-R' \rightarrow R-CH=CH-R' + H_2$$
  
 $R-CH_2-CH_2- CH_2-R' \rightarrow R-CH=CH_2 + CH_3-R'$ 

Dopo la reazione segue un *quenching*, un brusco raffreddamento, per fermare le reazioni, e si ha la condensazione circa a pressione ambiente. Condensano le frazioni meno volatili, olio combustibile, benzina, il vapore d'acqua. La benzina ottenuta è ricca di aromatici e viene frazionata per ottenere i BTX, benzene, toluene e xileni. Segue compressione con liquefazione per frazionare il restante, previa idrogenazione per saturare il poco acetilene

formatosi e il lavaggio dei gas acidi. Si ottengono etilene e propilene, i buteni e i C5 che vengono separati per frazionamento. Si ottiene anche etano e propano che si riciclano, idrogeno e metano che si utilizzano come combustibili

Anche se lo scopo principale è ottenere etilene e propilene da avviare alla polimerizzazione, innumerevoli sono i derivati che si ottengono dagli altri prodotti e anche da etilene e propilene, per cui lo steam cracking rappresenta il processo base della petrolchimica.