



Relazione sui risultati dello studio su Riduzione e valorizzazione dei sottoprodotti generati dal lavaggio del Syngas nel sistema di Clean-up dell'impianto di gassificazione dimostrativo Sotacarbo

Lo studio è la prosecuzione delle attività già svolte con lo scopo di individuazione possibili soluzioni per l'ottimizzazione della gestione dei reflui acquosi dell'impianto pilota di gassificazione della Sotacarbo S.p.A. Le attività sono state di carattere sperimentale, e proseguono nella direzione del trattamento in linea dei reflui durante l'esercizio dell'impianto, già oggetto della precedente ricerca.

Le prove sperimentali sono state condotte presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali dell'Università degli Studi di Cagliari e presso l'impianto della Sotacarbo, come specificato di seguito nell'analisi dei dati.

L'impianto è un impianto di gassificazione letto fisso up-draft di taglia dimostrativa (circa 2 MWt) dove vengono effettuati test sperimentali utilizzando diverse tipologie di biomassa e di carbone modificando diversi parametri tra cui il rapporto biomassa/carbone. Il metodo utilizzato in impianto per la rimozione degli inquinanti dal gas è il lavaggio a umido con acqua. L'acqua è riciclata in circuito chiuso tra lo scrubber e un tank di raccolta: quella di scrubbing è la sezione di impianto in cui sono prodotti i reflui liquidi. Nel corso dei test di gassificazione l'acqua è progressivamente arricchita nei residui, e deve essere trattata prima del riuso o dello smaltimento. Le acque reflue generate dal processo di gassificazione delle biomasse contengono sostanze organiche e composti inorganici. Il componente principale dei contaminanti organici è il Tar. Il Tar può essere considerato come una miscela di diversi composti acidi, basici e neutri. I componenti includono acidi organici e fenoli, i basici composti azotati mentre i componenti neutri sono essenzialmente idrocarburi policiclici aromatici. I componenti principali dei residui inorganici sono ammoniaca e piccole concentrazioni di H₂S e cloruri. Molti di questi composti hanno la capacità di resistere alla degradazione biologica e possono esercitare una significativa azione tossica verso i microrganismi nel trattamento biologico. La loro rimozione deve pertanto avvenire attraverso metodi fisici o chimici.

Sulla base dei precedenti risultati, e dei test realizzati da Unica e Sotacarbo, sono state apportate diverse modifiche al sistema di gestione delle acque di lavaggio.



- Il pH di esercizio è stato posto a valori intorno a 3-4: nella ricerca precedente è stato verificato che questo è il campo che favorisce la separazione delle frazioni pesanti dall'acqua. Questo ha reso possibile il recupero di solidi sedimentati sul fondo dello scrubber, che viene periodicamente svuotato.
- Un'altra parte dei solidi è separata dai gas che disimpegnano dalla miscela in uscita dalla sezione di lavaggio, e viene recuperata dal pelo libero tramite un sistema di raccolta delle schiume.

La frazione residua è costituita da composti solubili, che non possono essere rimossi tramite trattamenti di sedimentazione o filtrazione.

Lo studio ha riguardato fondamentalmente due aspetti:

- Rimozione della frazione solubile dalle acque di lavaggio mediante adsorbimento. A questo scopo sono state testate diverse tipologie di carboni, utilizzate come carica al gassificatore. Sono stati inoltre studiati altri carboni la cui utilizzazione è possibile o programmata, e carbone attivo commerciale.
- Riduzione del volume dei reflui scaricati dal fondo scrubber e da inviare a trattamento. E' stata verificata la possibilità di searare ulteriormente acqua dai solidi, in vista di un possibile riciclo della stessa, con conseguente riduzione delle quantità di refluo da inviare a smaltimento.

Sono state eseguite prove sperimentali su campioni di acqua forniti dalla società, provenienti da test di gassificazione condotti con miscele di carbone e biomassa legnosa. Sono stati utilizzati due tipi di refluo:

1. Acqua del circuito di lavaggio, raccolta al termine dei test, in condizioni di massimo carico organico.
2. Campioni provenienti dal fondo scubber, caratterizzati da elevato contenuto di inquinanti organici insolubili

Sui campioni di tipo 1 stati eseguite prove di:

- Adsorbimento in Batch con carbone Coke
- Adsorbimento in Batch con carbone Vegetale
- Adsorbimento in Batch con carbone Attivo
- Adsorbimento in colonna con Carbone Vegetale
- Adsorbimento in colonna con Carbone Attivo
- Adsorbimento in colonna con Carbone Venezuelano
- Prova a impulso con Carbone Vegetale



- Prova a impulso con Carbone Attivo
- Prova a impulso con Carbone Venezuelano

Sui campioni di tipo 2 stati eseguite prove di flocculazione/sedimentazione

Per quanto riguarda le acque di lavaggio, una caratterizzazione completa, in termini di composizione chimica, risulta particolarmente difficoltosa, e sostanzialmente priva di interesse applicativo, considerata l'elevata variabilità della composizione in funzione della tipologia di carica e delle condizioni di esercizio del gassificatore. Circostanze queste particolarmente rilevanti in un impianto sperimentale come quello in oggetto. Per monitorare il funzionamento dei metodi utilizzati, nel tempo e al termine di ogni prova, sono stati pertanto misurati l'assorbanza nel visibile (UV-Vis spectrophotometer, Agilent) e il pH (Orion)

Per quanto concerne l'assorbimento nel visibile, per ogni campione sono state effettuate diluizioni in tampone fosforico, che è stato utilizzato anche per la misura della linea di base per le successive misure di assorbanza. E' stata individuata la regione di risposta lineare dell'assorbanza al variare della diluizione, alla lunghezza d'onda caratteristica dei composti presenti. Questa regione presenta dei valori di assorbanza compresi tra 0.2 e 1.7. L'individuazione di questa regione è stata possibile effettuando diverse diluizioni della soluzione di partenza in tampone fosforico. Tutti i campioni presentano un picco di assorbanza in corrispondenza di 350 nm.



Prove Batch con carbone Coke

Sono state preparate 4 soluzioni di refluo diluite con acqua distillata in cui è stato successivamente aggiunto il carbone Coke. Le soluzioni (100 ml) erano tal quale, diluizione 1:5, 1: 10, 1:25. 5 g di carbone Cok sono stati aggiunti ad ogni soluzione, successivamente posta in agitazione per 2 giorni. I campioni sono stati successivamente filtrati con filtri di 0.45 μm di diametro.

I risultati ottenuti non sono stati soddisfacenti in quanto il coke, particolarmente poroso e poco resistente a sollecitazioni di natura meccanica è andato incontro a fenomeni di frantumazione tali da impedire, se pur con l'utilizzo di filtri, la lettura dello spettro.

E' stata aumentata la quantità di carbone, in particolare è stata utilizzata una massa pari a 10g di carbon Coke nei medesimi volumi di refluo utilizzati nelle prove precedenti e i campioni sono stati lasciati in agitazione per 2 giorni, ma i risultati anche questa volta non sono stati soddisfacenti.

Prove Batch con carbone Vegetale

Anche per il carbone Vegetale sono state effettuate analoghe prove in batch della durata di 48 ore ciascuna. Sono quindi state utilizzate soluzioni da 100ml: Tal quale, diluizione 1:5 (20 ml refluo), 1: 10 (10 ml refluo), 1:25 (4 ml refluo). Le soluzioni sono state messe in agitazione per 2 giorni con una massa di carbone pari a 5g, quindi sono state filtrate con filtri di 0.45 μm di diametro, ma i risultati si sono rivelati simili a quelli ottenuti col coke.

Prove Batch con carbone Attivo

Le misure in condizioni simili a quelle utilizzate in precedenza (4 campioni di refluo diluito 1:5, 1:10, 1:25 e tal quale a cui sono stati aggiunti 5 g di carbone attivo), hanno mostrato una rimozione pressochè totale dell'inquinante; è stato possibile osservare solamente il campione di tal quale, previa diluizione, ottenendo il primo punto di isoterma. Le prove successive sono state effettuate mantenendo costate il volume di refluo (pari a 100 ml, non diluito) e variando la massa di carbone attivo introdotta (2,3,4,5,7,10 g).



Isoterme di adsorbimento

Carbone attivo

Sono state ottenute le isoterme di adsorbimento del refluo utilizzando un carbone attivo commerciale, fornito dalla Sotacarbo. Sono stati utilizzati in prima analisi 4 differenti dosaggi (2g, 5g, 10, 12g) su un volume di 50 ml. I campioni sono stati lasciati in agitazione per circa 1 giorno e in seguito filtrati con dei filtri di diametro pari a 0.45 m. I risultati ottenuti in questo caso sono significativi.

A partire dai dati di assorbanza ottenuti è stato possibile ricavare i parametri dell'isoterma di Langmuir, che consentono di valutare la capacità del carbone attivo di adsorbire determinati composti presenti nel refluo al variare della quantità del carbone.

Sono state utilizzate le assorbanze normalizzate, prendendo come punto di riferimento l'assorbanza del campione tal quale e rapportando ad esso tutti gli altri valori di assorbanza dei campioni trattati.

Per l'isoterma di Langmuir, la relazione è la seguente.

$$q_e = \frac{\theta_{max} k C_e}{1 + k C_e}$$

Dove:

q_e è la quantità di sostanza trattenuta da una quantità unitaria di adsorbente espressa in g/L;

θ_{max} rappresenta la quantità massima di sostanza che può essere assorbita per quantità unitarie di adsorbente, espressa in g/L;

k è la costante di Langmuir espressa in L/mol;

C_e è la concentrazione della sostanza nella fase liquida all'equilibrio, espressa in mol/L.

Poiché non siamo a conoscenza dell'inquinante presente all'interno del refluo, al posto della concentrazione del refluo abbiamo posto il rapporto tra l'assorbanza del campione al variare del peso di carbone attivo e l'assorbanza di riferimento:

$$C_e = \frac{abs}{abs^0}$$



Questa equazione è stata linearizzata a partire dai dati sperimentali di assorbanza. La forma è la seguente:

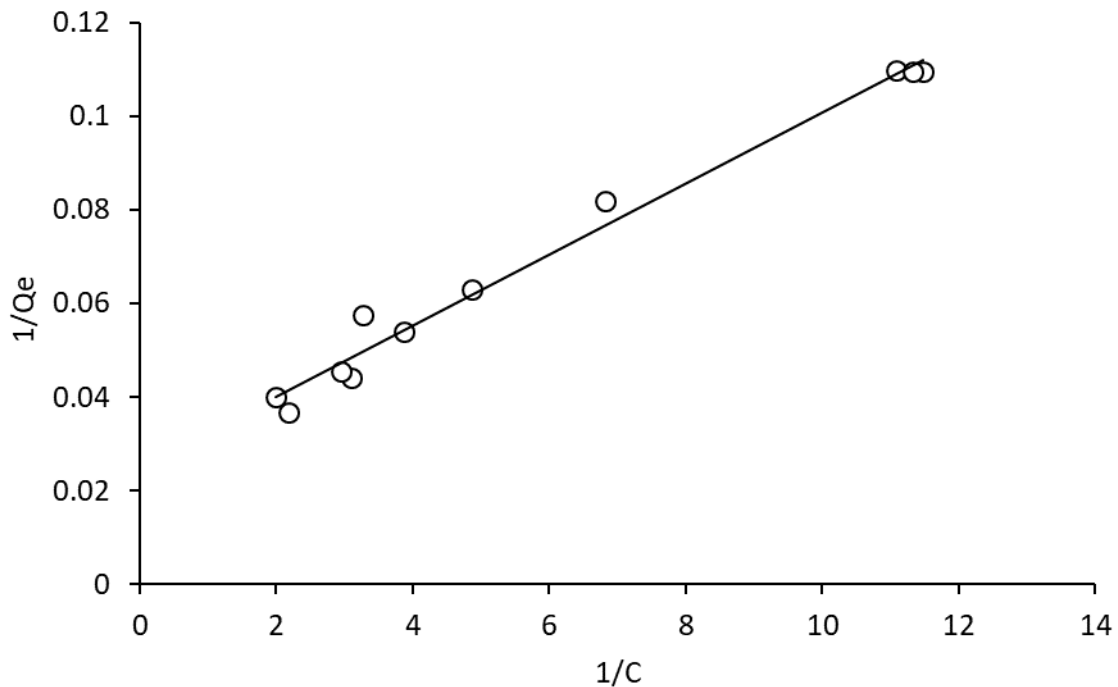
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{\theta_{max}} + \frac{1}{\theta_{max}kC_e}$$

Dove q_e è ricavabile dai dati sperimentali ed è:

$$q_e = (1 - C_e) \frac{V}{W}$$

V è il volume della soluzione, W è il peso di carbone attivo presente nella soluzione.

In figura è riportato il grafico dell'isoterma in forma linearizzata



Dai valori di intercetta e pendenza della retta in figura sono stati ricavati i valori di θ_{max} e K:

- $\theta_{max} = 41.66$
- $K = 3.42$



Prove in colonna

Utilizzando una colonna in vetro di dimensioni pari a 30 cm di lunghezza e 2 cm di diametro, sono state fatte delle prove per valutare la risposta del sistema in continuo al fine di costruire le Breakthrough curves.

Abbiamo costruito le curve al variare della portata di reflu in ingresso.

Al tempo $t=0$ il reflu è stato inviato alla colonna, per ogni prova abbiamo identificato un tempo di ritardo e di riempimento della colonna inversamente proporzionale alla portata e variabile in maniera pressoché lineare. Per costruire la Breakthrough Curve, abbiamo campionato il reflu in testa alla colonna per diversi intervalli di tempo e osservato la variazione dell'assorbanza in funzione della concentrazione, mediante lo spettrofotometro finché non siamo giunti a una assorbanza costante nel tempo.

La concentrazione della specie adsorbita cresce normalmente con andamento sigmoidale, inoltre la curva di breakthrough è caratterizzata da due tempi caratteristici "tb" e "te".

Il "tb" o tempo di breakpoint individua il momento in cui la il contaminante inizia ad uscire dalla colonna, e dunque l'istante in cui la concentrazione nella fase fluida uscente comincia a crescere (nella pratica industriale rappresenta la concentrazione di contaminante ammissibile e quindi le condizioni di lavoro dell'adsorbitore).

Il "te" o tempo di saturazione, è il momento in cui l'adsorbente ha raggiunto la concentrazione di saturazione e la concentrazione della corrente uscente ha la stessa concentrazione dell'alimentazione.

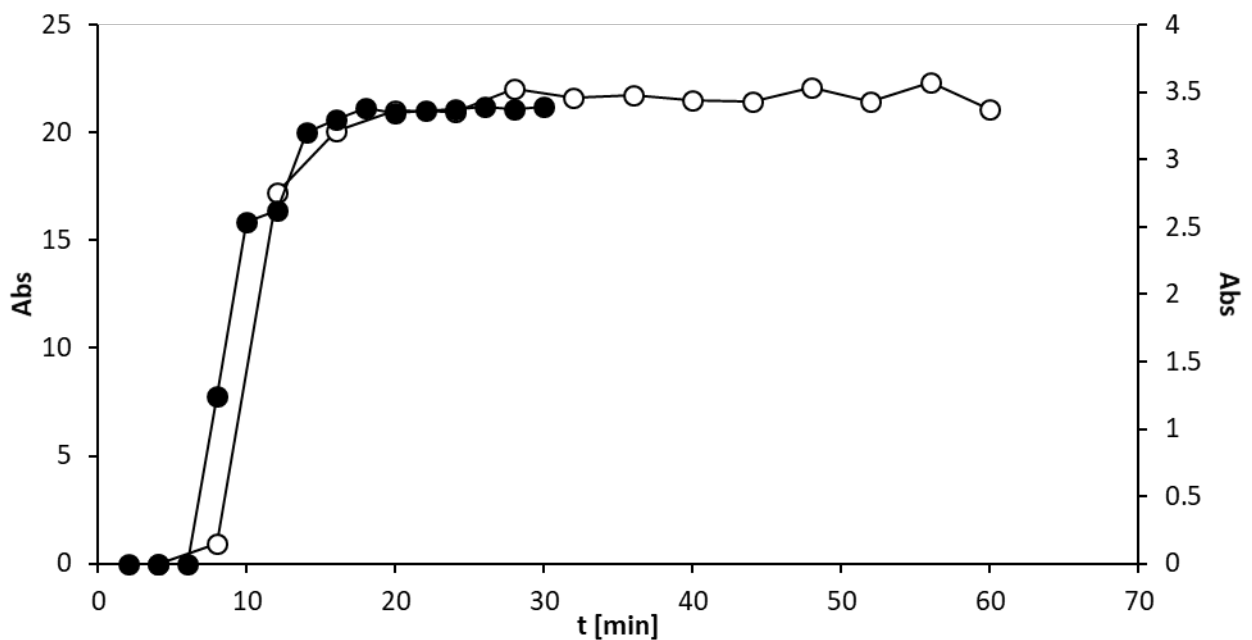
Generalmente, la pendenza delle curve di breakthrough dipende dalla resistenza al trasferimento di materia del sistema studiato. Le pendenze minori infatti caratterizzano processi con discreta o elevata resistenza allo scambio di materia, mentre curve con pendenze più alte sono tipiche dei sistemi con una minore resistenza, e danno quindi informazioni sulla qualità e sulle performance del materiale adsorbente utilizzato.

Le curve di breakthrough del reflu sono state confrontate con quelle dell'inerte KNO_3 0.5M.



Carbone Vegetale

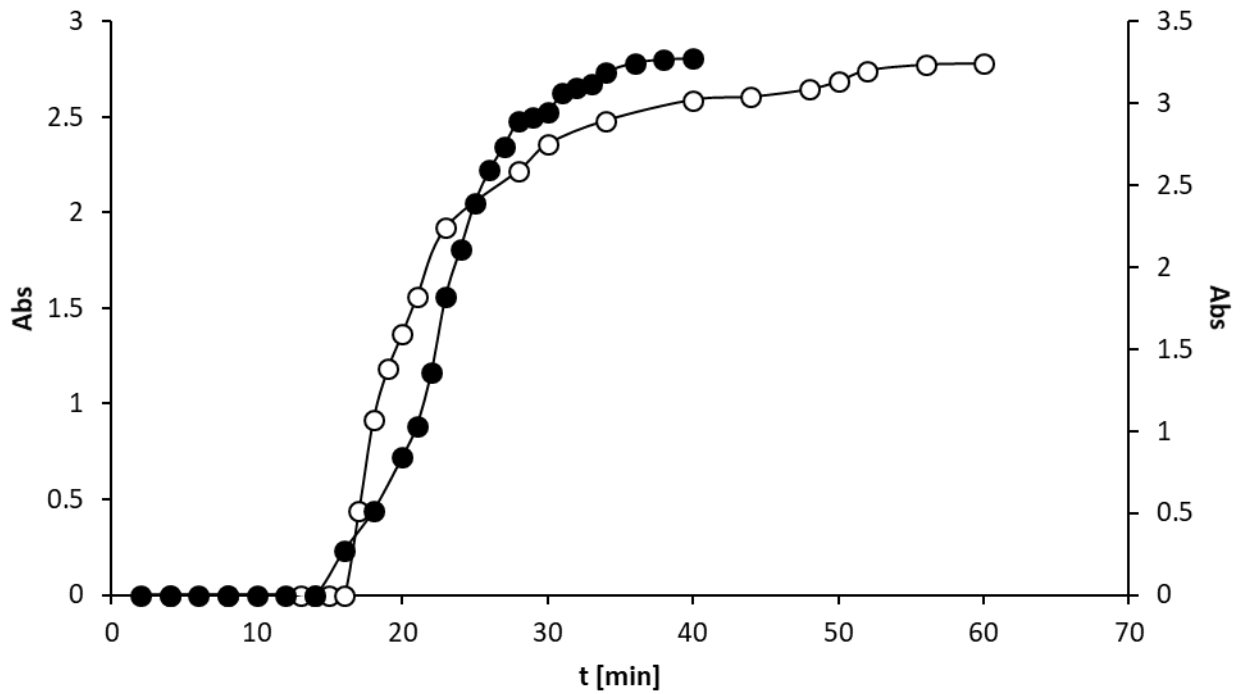
Il primo carbone analizzato è stato quello Vegetale. La portata utilizzata è stata di 5 ml/min, il refluo è stato diluito 1:10 con acqua distillata e la curva è stata successivamente confrontata con quella relativa all'inerte.



Confronto tra le curve di breakthrough del campione di carbone Vegetale ottenute con il refluo diluito 1:10 (simboli vuoti) e KNO_3 0.5M (simboli pieni), con portata: 5 ml/min.

I dati non consentono di apprezzare variazioni sostanziali tra le due curve. La prova è stata successivamente ripetuta anche per valori di portata pari a 2.5ml/min nelle medesime condizioni di diluizione.

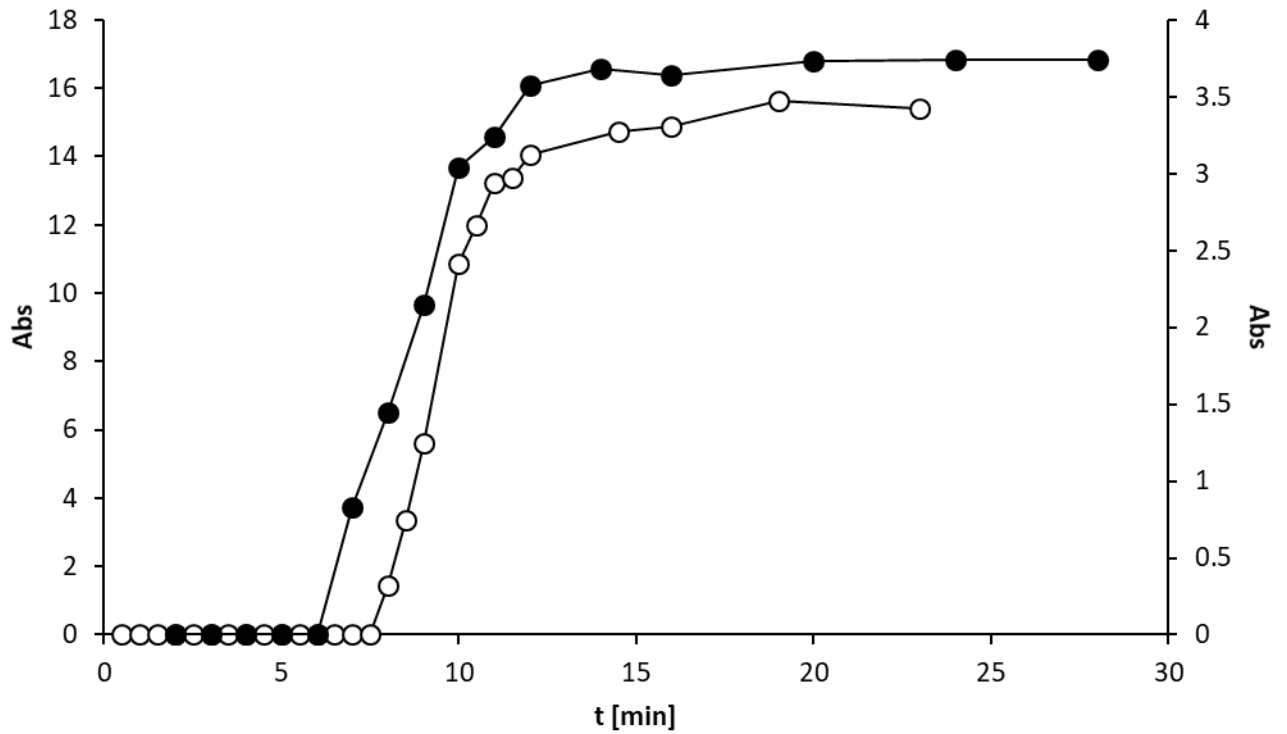
Anche in questo caso non si osserva differenza nei tempi di uscita del campione e dell'inerte, il che indica una capacità di ritenzione degli organici da parte del solido utilizzato trascurabile.



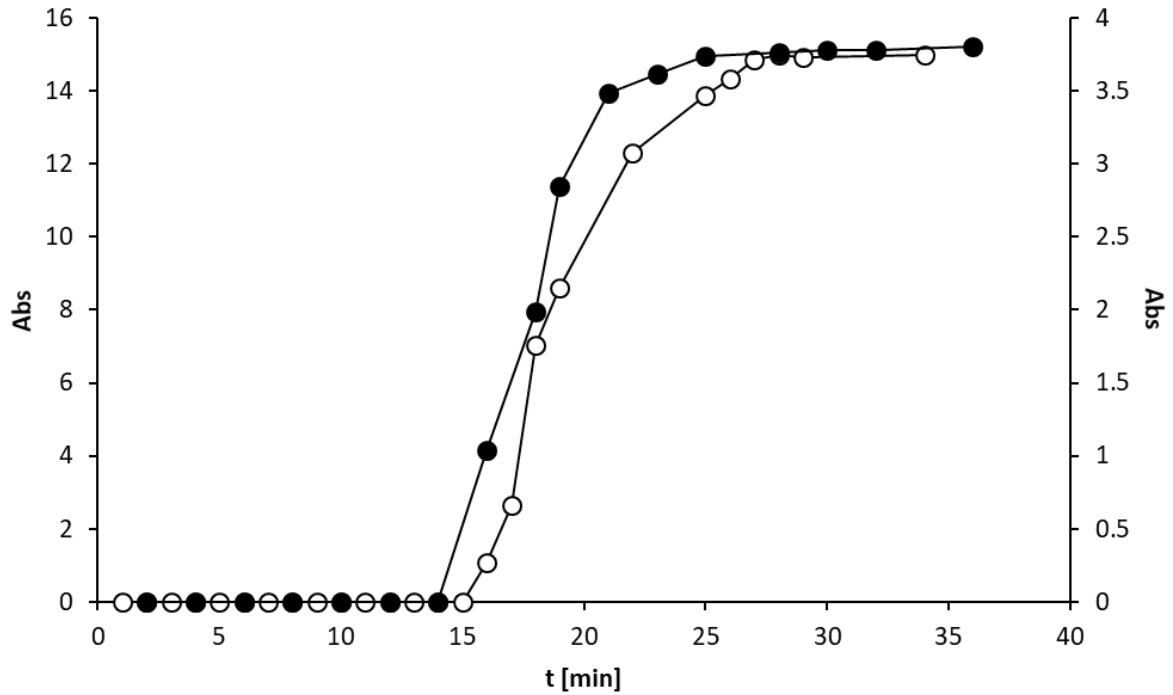
Confronto tra le curve di breakthrough del campione di carbone Vegetale ottenute con il refluo diluito 1:10 (simboli vuoti) e KNO_3 0.5M (simboli pieni), con portata: 2.5 ml/min.



Carbone venezuelano



Confronto tra le curve di breakthrough del campione di carbone Venezuelano ottenute con il refluo diluito 1:10 (simboli vuoti) e KNO_3 0.5M (simboli pieni), con portata: 5 ml/min.



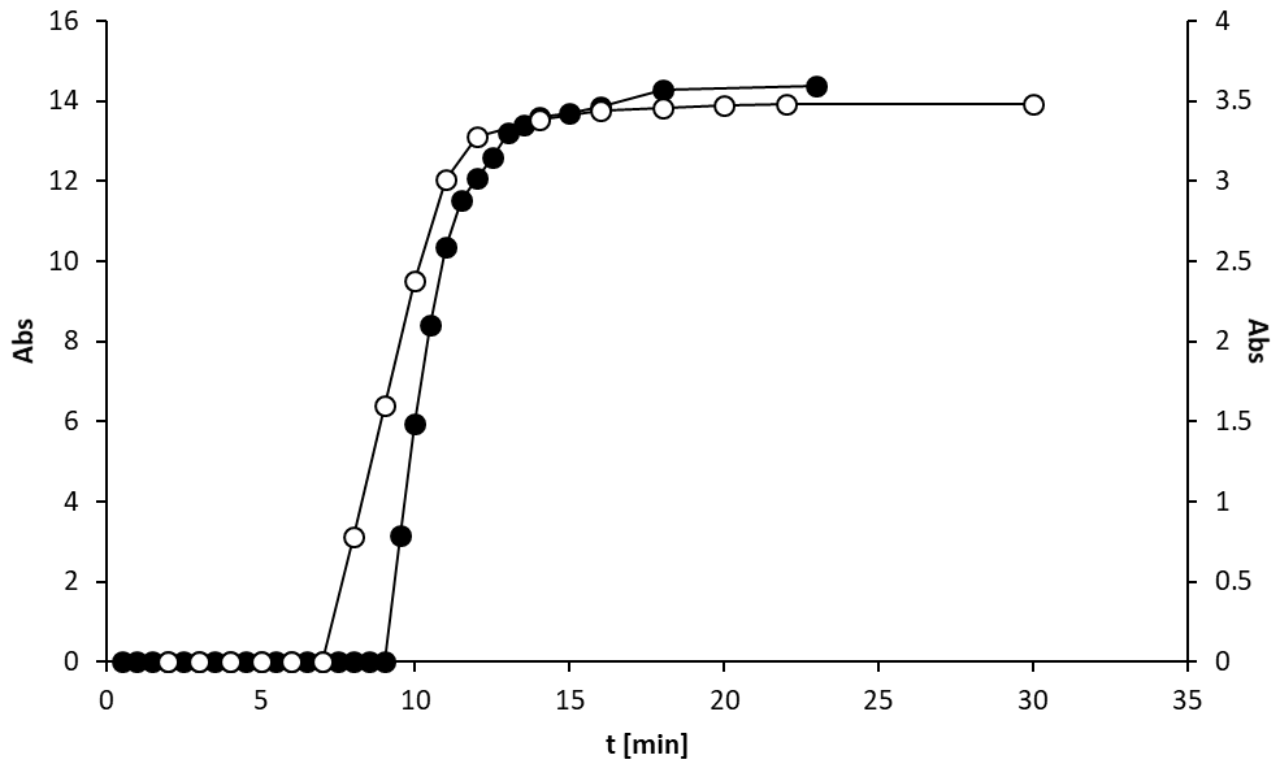
Confronto tra le curve di breakthrough del campione di carbone Venezuelano ottenute con il refluo diluito 1:10 (simboli vuoti) e KNO_3 0.5M (simboli pieni), con portata: 2.5 ml/min.

Nel primo grafico, relativo alla prova condotta a 5ml/min, possiamo notare un tempo di rottura del refluo pari a circa 7 min, mentre nella successiva, relativa alla prova condotta nelle stesse condizioni ma con portata pari alla metà, il tb viene raggiunto in circa 15 min.

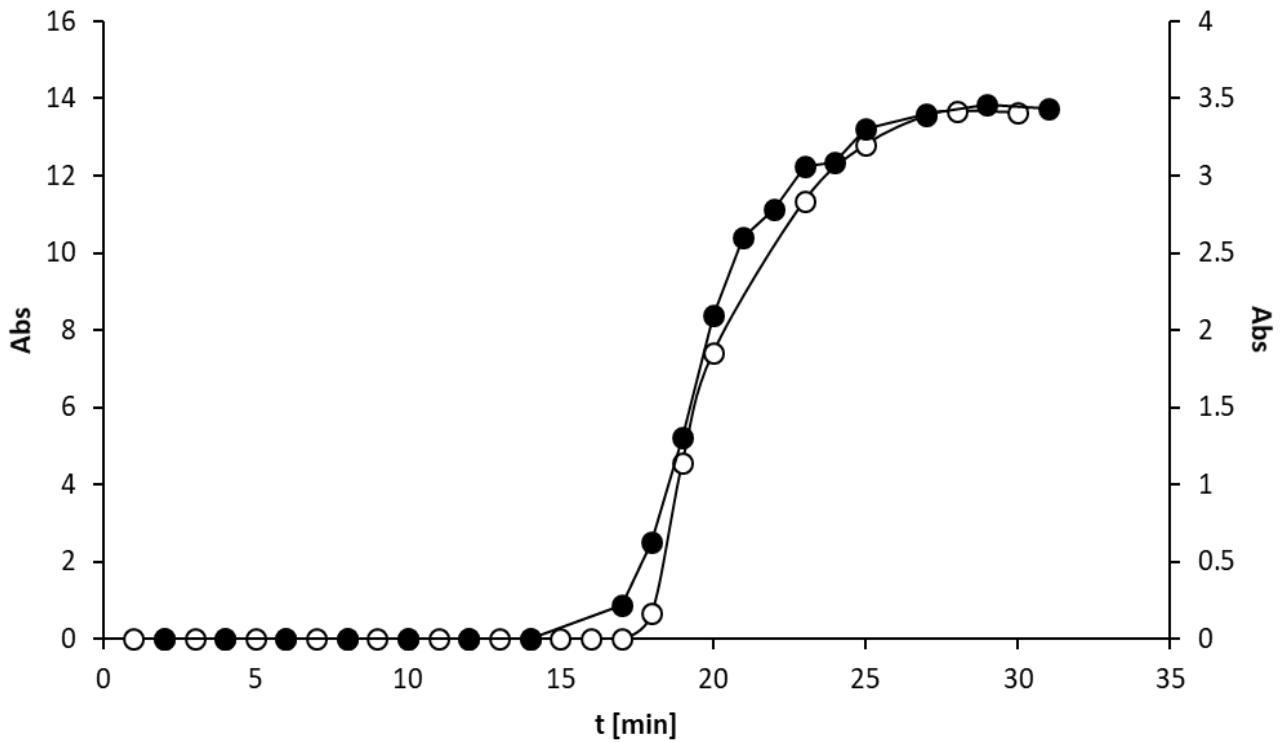


Carbone coke

Il carbone coke, pur particolarmente poroso e fragile, è rimasto integro nelle prove in colonna



Confronto tra le curve di breakthrough del campione di carbone Coke ottenute con il refluo diluito 1:10 (simboli vuoti) e KNO_3 0.5M (simboli pieni), con portata: 5 ml/min.



Confronto tra le curve di breakthrough del campione di carbone Coke ottenute con il refluo diluito 1:10 (simboli vuoti) e KNO_3 0.5M (simboli pieni), con portata: 2.5 ml/min.

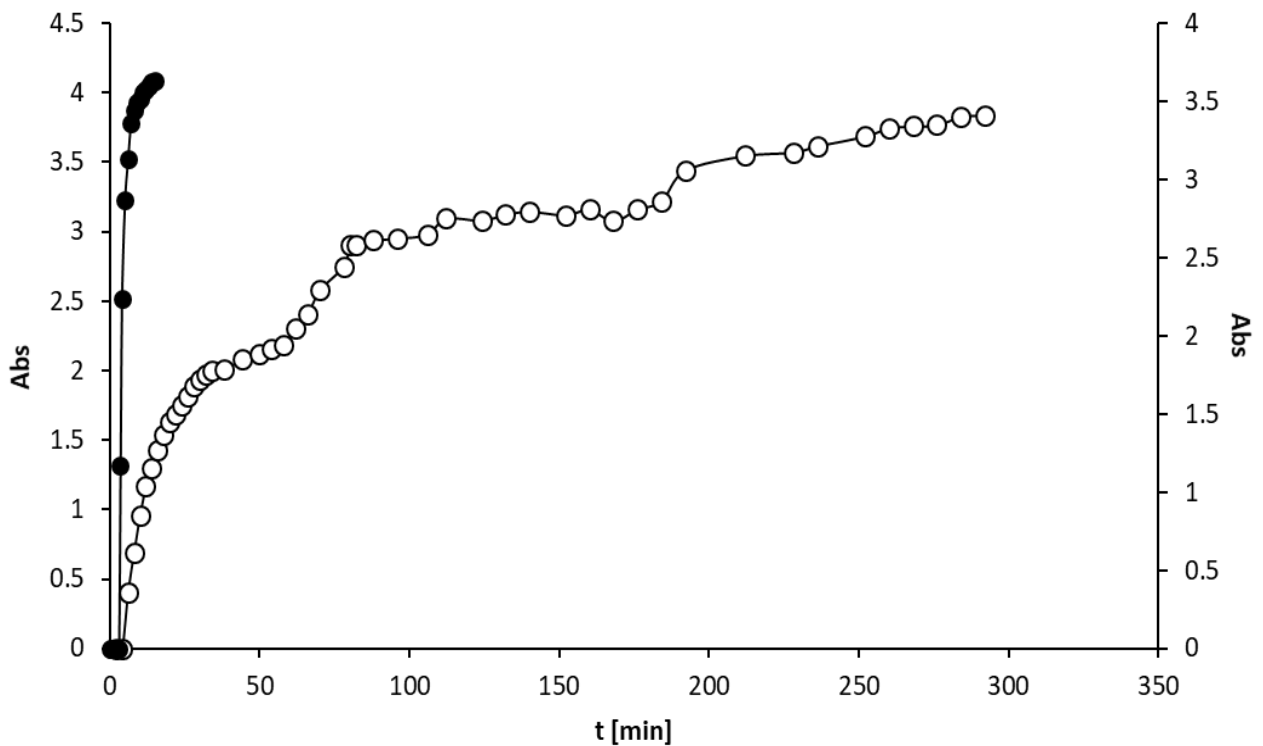
Possiamo notare che non ci sono differenze sostanziali fra inerte e refluo.



Carbone attivo

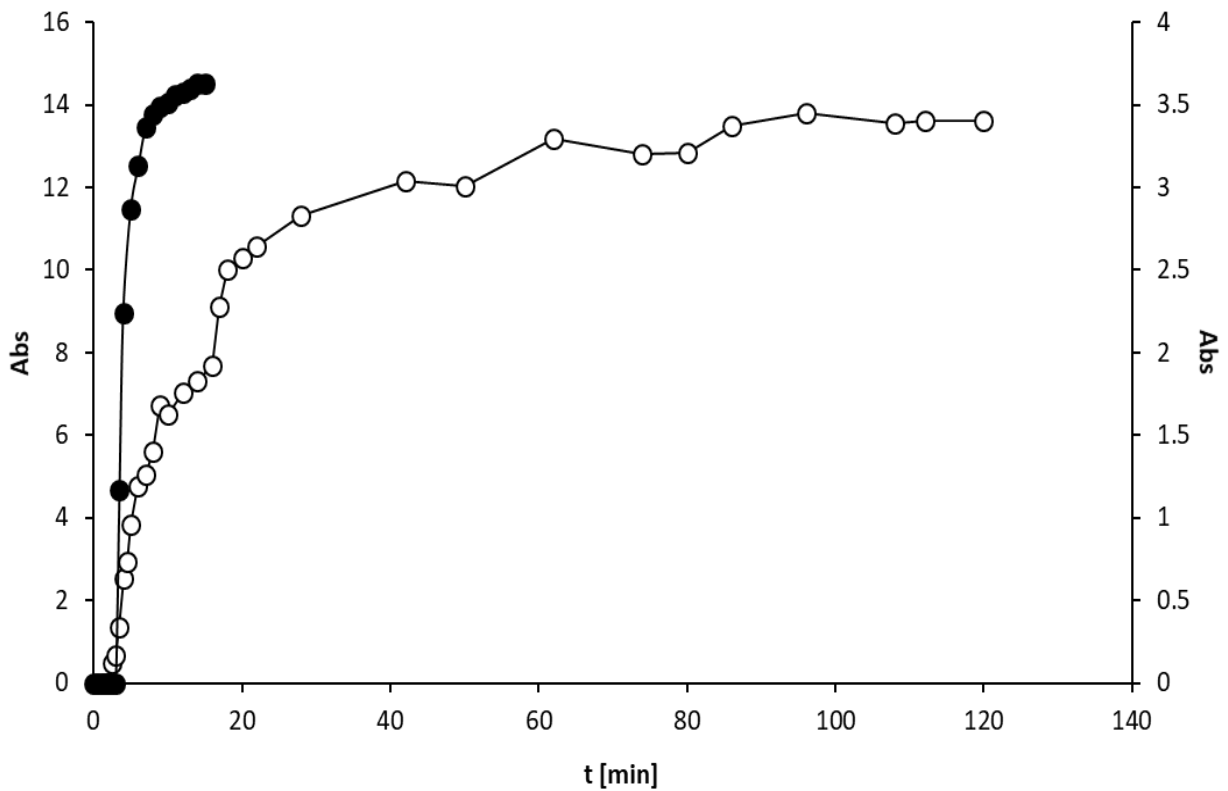
Le prove sono state infine condotte utilizzando un carbone attivo commerciale messo a disposizione da Sotacarbo. L'efficienza del carbone è particolarmente elevata, tanto che le prove sono state condotte utilizzando un letto di altezza pari a un terzo di quella delle colonne mostrate in precedenza.

Inoltre è stato utilizzato un reflujo più concentrato rispetto a quello utilizzato nelle prove precedenti. In particolare è stato utilizzato un reflujo diluito 1:5 e 1:2 e una portata costante di 10ml/min.



Confronto tra le curve di breakthrough del campione di carbone attivo ottenute con il reflujo diluito 1:5 (simboli vuoti) e KNO_3 0.5M (simboli pieni), con portata: 10 ml/min.

Si può notare che lo stazionario viene raggiunto intorno alle 5 ore di campionamento sebbene il tempo di breakpoint si presenti nei primi 10 min, a causa della portata relativamente alta.



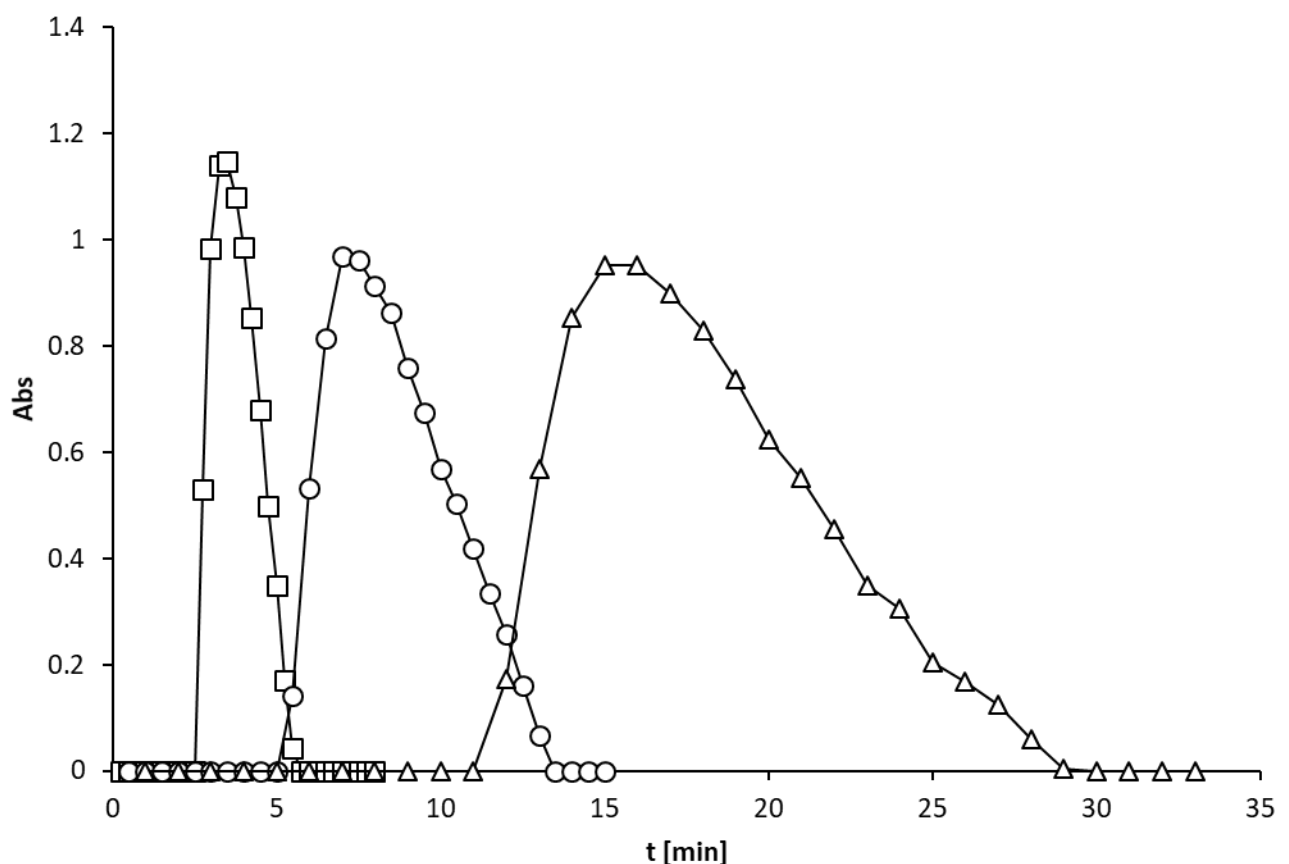
Confronto tra le curve di breakthrough del campione di carbone attivo ottenute con il refluo diluito 1:2.5 (simboli vuoti) e KNO_3 0.5M (simboli pieni), con portata: 10 ml/min.

Nella seconda figura, relativa al refluo più concentrato (diluito 1:2) è invece possibile notare meglio l'effettivo raggiungimento del plateau del refluo intorno alle 2 ore di campionamento.



Prove a impulso

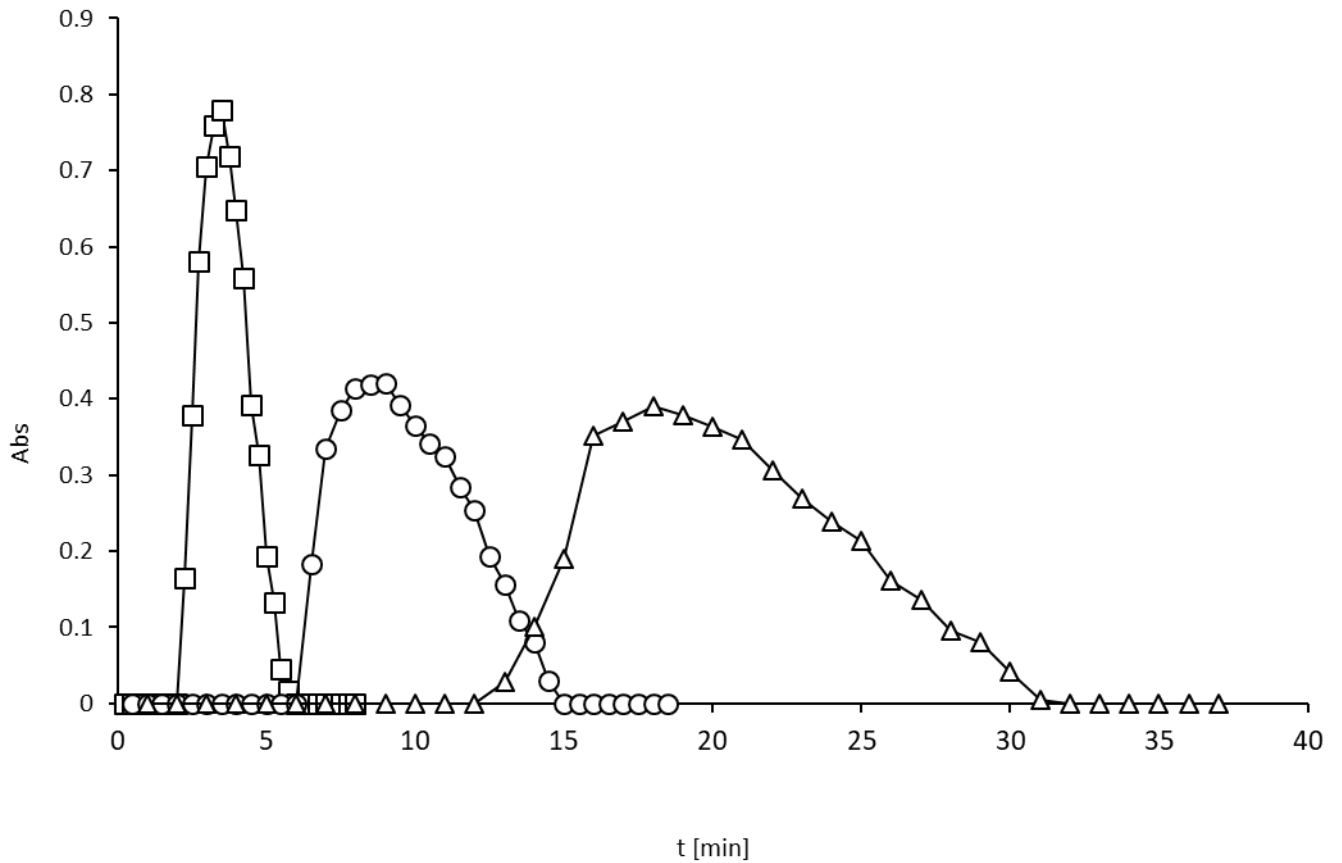
La prova a impulso prevede l'iniezione di un volume piccolo di inerte (KNO_3) o di reflujo all'interno della colonna di adsorbimento in flusso con acqua distillata. L'iniezione di liquido (inerte o reflujo) è effettuata tramite una valvola a sei porte montata a monte della colonna, analogamente ai sistemi di analisi cromatografica. Come per le curve di breakthrough, anche in questo caso sono stati analizzati i campioni allo spettrofotometro e ottenuti i valori di assorbanza. La distribuzione e la forma del picco che si ottiene nel grafico fornisce informazioni sulla fluidodinamica del processo (dispersione, eventuali percorsi preferenziali) e sulla capacità di



adsorbimento del carbone.

Confronto tra le curve a impulso del campione di carbone venezuelano al variare della portata: 10 ml/min (quadrati), 5 ml/min (cerchi), 2.5 ml/min (triangoli).

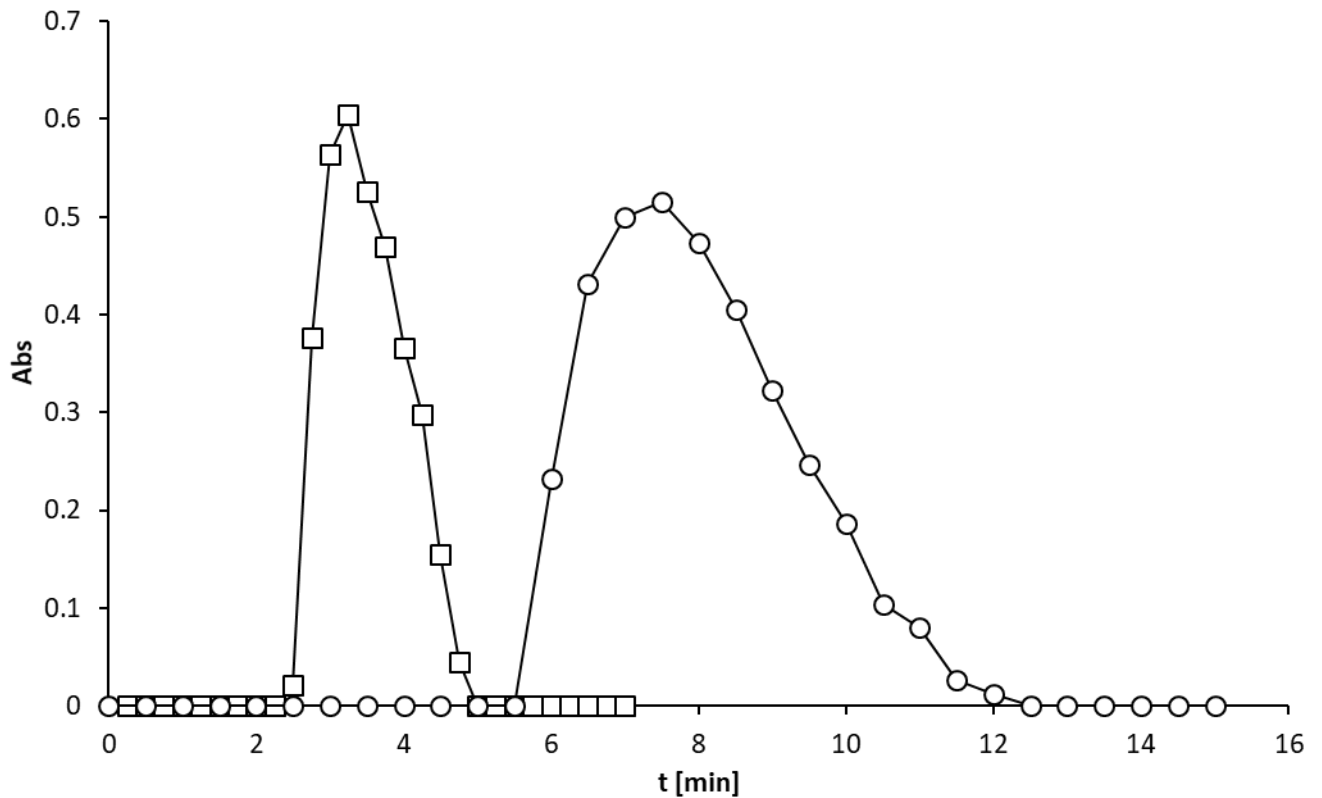
Al diminuire della portata (10,5,2.5 ml/min) il picco dell'impulso si sposta su valori di t crescenti e che la varianza aumenta all'aumentare del tempo di permanenza.



Confronto tra le curve a impulso del campione di carbone vegetale al variare della portata: 10 ml/min (quadrati), 5 ml/min (cerchi), 2.5 ml/min (triangoli).

La differenza fra i picchi di assorbanza fra le due portate è infatti circa pari a 0.4 mentre non si evidenziano particolari differenze relativamente ai valori di assorbanza dei picchi sulle prove condotte a 5 e 2.5 ml/min. La prova condotta a 5 o 2.5 ml/min presenta un pico di assorbanza pari alla metà di quello relativo alla prova con portata massima.

La figura seguente riporta i risultati relativi al carbone attivo, ottenute con un letto adsorbente di altezza pari ad un terzo di quella utilizzata nelle prove precedenti.



Confronto tra le curve a impulso del campione di carbone attivo al variare della portata: 10 ml/min (quadrati), 5 ml/min (cerchi).

La differenza nei tempi di picco (indice della capacità di adsorbimento del campione) è evidente.



Analisi dei momenti

L'obiettivo di questo metodo è confrontare le prestazioni dei campioni in colonna in termini di capacità di ritenzione e dispersione assiale. La risposta in termini di concentrazione in uscita ad uno stimolo a impulso è generalmente un picco, del quale è possibile ricavare i momenti.

Il momento di ordine n è definito come:

$$m_n = \int_0^{\infty} t^n C_i(z, t) dt$$

e il momento di ordine 1, normalizzato rispetto al momento di ordine zero è definito come:

$$\mu_1 = \tau = \frac{m_1}{m_0}$$

Con:

$$m_0 = \int_0^{\infty} C_i(z, t) dt$$

$$m_1 = \int_0^{\infty} t C_i(z, t) dt$$

il momento di ordine 1 normalizzato rispetto al momento di ordine 0 rappresenta il tempo medio di permanenza in colonna, ed è indice della capacità di ritenzione della stessa. E' definito come:

$$\mu_1 = \tau = \frac{m_1}{m_0} = \frac{\int_0^{\infty} t C_i(z, t) dt}{\int_0^{\infty} C_i(z, t) dt}$$

Il momento del secondo ordine è invece indice della dispersione assiale della colonna:

$$\mu_2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \mu_1)^2 C_i(z, t) dt}{m_0}$$



I valori dei momenti normalizzati, valutati numericamente dalle curve sperimentali, sono riportati in tabella

Riempimento	Portata (ml/min)	τ [s]	σ^2
Venezuelano	10	$2,27 \cdot 10^2$	$4,970 \cdot 10^4$
Venezuelano	5	$5,13 \cdot 10^2$	$2,546 \cdot 10^5$
Venezuelano	2,5	$1,084 \cdot 10^3$	$1,138 \cdot 10^6$
Attivo (letto/3)	10	$2,09 \cdot 10^2$	$4,262 \cdot 10^4$
Attivo (letto/3)	5	$4,67 \cdot 10^2$	$2,100 \cdot 10^5$
Vegetale	10	$2,17 \cdot 10^2$	$4,57 \cdot 10^4$
Vegetale	5	$5,81 \cdot 10^2$	$3,23 \cdot 10^5$
Vegetale	2,5	$1,233 \cdot 10^3$	$1,473 \cdot 10^6$

Dai risultati ottenuti è possibile notare che, il tempo di riempimento τ diminuisce in maniera quasi lineare all'aumentare della portata; inoltre, il valore di τ per le diverse tipologie di carbone utilizzato, presenta, a parità di portata, un valore pressoché uguale (considerando che però la lunghezza del letto del carbone attivo è un terzo delle altre).

Anche la varianza σ^2 , così come il tempo di riempimento, diminuisce all'aumentare della portata; il fluido infatti, ad una velocità superiore riesce a percorrere la colonna lungo l'asse, diminuendo quindi la possibilità di dispersione.

Inoltre, confrontando il carbone Venezuelano con quello Vegetale, è possibile notare che a parità di portata (10, 5 o 2.5 ml/min), sia il τ che il σ^2 , presentano un valore superiore per il primo delle due tipologie citate. Questo sta quindi ad indicare che il carbone Venezuelano assicura una ritenzione maggiore, ma anche una maggiore dispersione.

Possiamo inoltre notare che sia il τ che il σ^2 del carbone Attivo sono simili ai rispettivi valori di tempo di riempimento e di varianza del carbone Vegetale e di quello Venezuelano, ma non bisogna dimenticare che il letto di riempimento utilizzato con il carbone attivo è pari a 1/3 di quello utilizzato con le altre due tipologie di carbone. Questo dà quindi un'idea dell'effettiva ed elevata efficienza del carbone attivo, capace di assicurare un ottimo contatto col refluo e abbattere quindi una notevole quantità di inquinante.



Prove di flocculazione

Lo studio è stato condotto sul refluo scaricato dal fondo dello scrubber.

Il fluido da trattare, presenta caratteristiche particolarmente diverse da quello utilizzato nelle prove precedenti, a cominciare dal pH, pari a 8.36. L'obiettivo in questa parte dello studio è abbattere la maggior quantità di inquinante ottenendo quindi un refluo chiarificato riciclabile in impianto.

E' stato utilizzato solfato di alluminio $Al_2(SO_4)_3$, un coagulante inorganico che dissociandosi libera ioni alluminio i quali combinandosi con le particelle colloidali le destabilizzano formando sostanze più voluminose che successivamente precipitano o possono essere separate con metodi fisici.

Per valutare quale fosse l'efficacia del $Al_2(SO_4)_3$ sono stati preparati diversi campioni di refluo a cui sono state aggiunte diverse quantità di sale. I campioni sono stati successivamente lasciati in agitazione per alcuni minuti e sono stati in seguito filtrati tramite l'utilizzo di una pompa da vuoto.

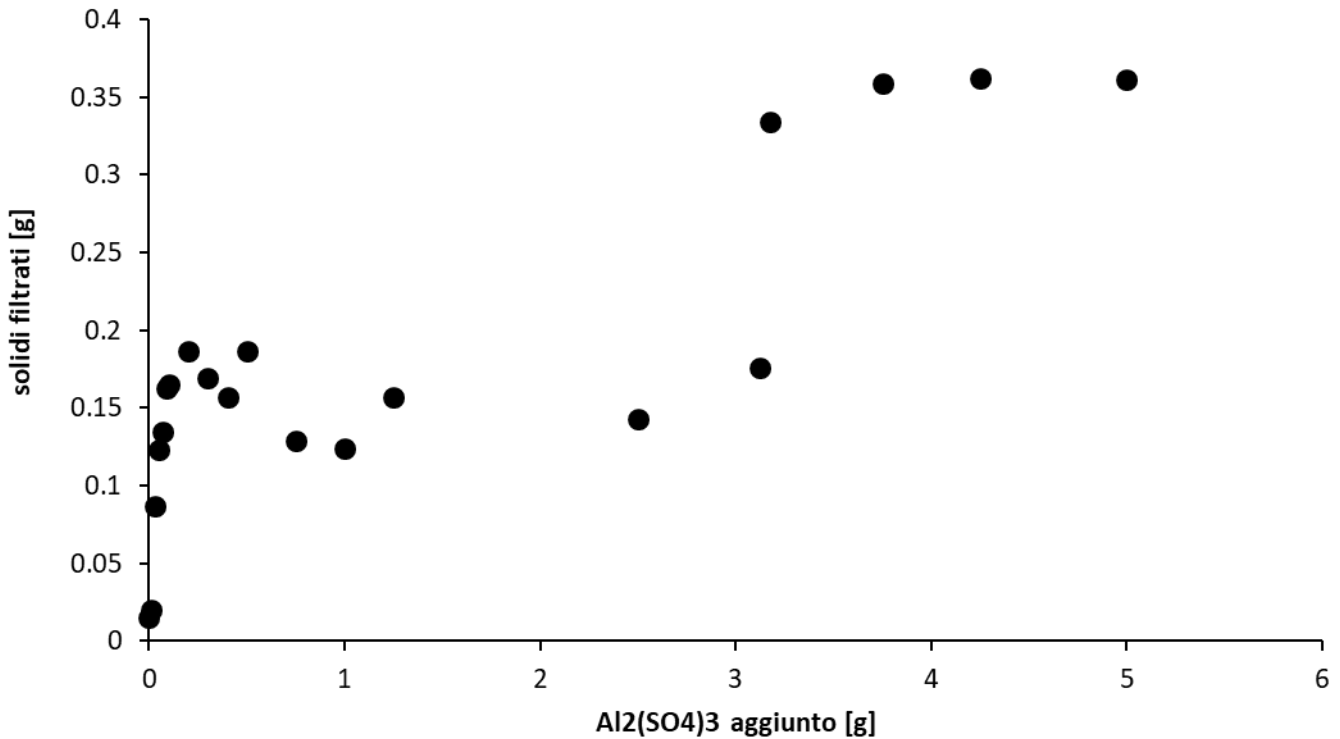
Inizialmente è stata fatta una prima pesatura del filtro secco e successivamente una seconda pesatura dopo filtrazione e essiccamento in stufa ad una temperatura compresa fra i 105-115°C.

La quantità di solidi totali è stata calcolata come:

$$m = m_1 - m_0$$

dove m è la massa dei solidi precipitati, m_1 è la massa del filtro e dei solidi dopo essiccamento e m_0 è la massa del filtro.

In figura è riportata la variazione di massa dei solidi filtrati in funzione della massa di sale utilizzato.



Si può notare che per valori di $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ compresi fra 0 e 0.2 g circa, la massa dei solidi filtrati cresce in modo repentino; successivamente, per valori compresi fra 0.2 e i 3.125 g la massa dei solidi precipitati è sostanzialmente costante e si aggira intorno ai 0.18 g.

In seguito, dai 3.125 g ai 5 g si assiste nuovamente a una situazione di pseudostazionarietà, e la massa dei solidi precipitati si aggira intorno ad un valore pari a 0.36 g.



Prove in impianto

Le prove sono state condotte su una colonna di adsorbimento di 150 cm di altezza e 5 cm di diametro, realizzata nella precedente sperimentazione. La portata utilizzata è stata di 30ml/min per tutte le prove, e il carbone utilizzato è stato il Coke, il Vegetale, il Venezuelano e il carbone Attivo. La colonna è inserita in una derivazione secondaria del circuito di lavaggio, e lavora durante le normali fasi di marcia dell'impianto.

Le modalità sperimentale sono simili alle prove di breakthrough sviluppate in laboratorio, sebbene l'alimentazione sia variabile in quanto legata al processo in impianto. Sono stati effettuati contemporaneamente dei campionamenti a monte e valle della colonna.

Coke

La prima prova è stata condotta su carbone Coke, ed è stata effettuata in un tempo complessivo di campionamento pari a 90 min (1.5 h) durante la quale è stata valutata la variazione di pH, assorbanza e conducibilità a monte e valle della colonna.

Tempo (min)	pH		Assorbanza		Conducibilità [mS/cm]	
	Monte	Valle	Monte	Valle	Monte	Valle
0	3,28	3,36	1,488	1,361	1,170	1,25
15	3,27	3,29	1,401	1,421	1,160	1,23
30	3,25	3,29	1,481	1,338	1,155	1,20
45	3,21	3,28	1488	1,36	1,160	1,19
60	3,22	3,26	1.466	1,363	1,162	1,17

Si notano valori di pH acidi sia a monte sia a valle della colonna di adsorbimento. Confrontando però i dati relativi alla variazione di assorbanza a monte e valle della colonna, si può notare che la capacità di rimozione è sostanzialmente trascurabile, con oscillazioni sperimentali dei valori, ma senza variazioni significative.



Carbone Vegetale

Tempo	pH		Assorbanza		Conducibilità [mS/cm]	
	Monte	Valle	Monte	Valle	Monte	Valle
0	2,34	2,82	1,293	1,189	1,65	1,80
15	2,29	3,28	1,242	1,443	1,60	1,81
30	2,28	3,24	1,242	1,267	1,67	1,82
45	2,25	2,67	1,329	1,251	1,69	1,85
60	2,25	2,62	1,304	1,221	1,68	1,86
75	2,29	2,48	1,327	1,254	1,68	1,86
90	2,24	2,46	1,309	1,142	1,62	1,90

Nella prova relativa al carbone vegetale, per quanto concerne il pH, si nota che assume valori molto bassi in quanto il refluo contiene diversi composti acidi provenienti dal syngas, mentre i valori di assorbanza, a differenza di quanto osservato con il carbon coke, diminuiscono in maniera apprezzabile, lungo la colonna; la capacità di rimozione del carbone vegetale è comunque bassa.

Carbone Venezuelano

Tempo	pH		Assorbanza		Conducibilità [mS/cm]	
	Monte	Valle	Monte	Valle	Monte	Valle
0	3,18	3,33	1,491	1,277	1,18	1,38
15	3,26	3,24	1,263	1,399	1,17	1,24
30	3,24	3,24	1,377	1,405	1,18	1,21
45	3,26	3,23	1,382	1,46	1,18	1,20
60	3,28	3,25	1,405	1,428	1,18	1,19

Il valore del pH, assorbanza e conducibilità, sono rimasti sostanzialmente invariati, inoltre così come per il carbone coke, i valori di assorbanza a valle della colonna sono sostanzialmente uguali a rispetto ai relativi valori a monte. Sono stati anzi misurati valori maggiori a valle della colonna, probabilmente per alcuni problemi di sporcamento del refluo in uscita.

Carbone attivo

Tempo	pH		Assorbanza		Conducibilità [10^3 mS/cm]	
	Monte	Valle	Monte	Valle	Monte	Valle
0	3,46	3,89	0,671	0	12,2	11,5
15	3,45	3,92	0,778	0	10,9	9,2
30	3,39	4,05	0,775	0	7,9	8,5
60	3,39	3,6	0,777	0,18	13,2	47,5
120	3,41	3,41	0,818	0,306	15,9	14,5



Si può notare che il valore del pH è di poco più alto rispetto al valore medio assunto nelle prove precedenti. Il valore di conducibilità è molto più basso e in particolare il valore dell'assorbanza in uscita relativa ai campioni di valle, è nulla sino al sessantesimo minuto, per poi aumentare leggermente sono dopo 120 minuti di campionamento. Questo risultato è in linea con quanto ottenuto in laboratorio nelle prove con la stessa tipologia di adsorbente.



Conclusioni

La ricerca ha conseguito diversi risultati che possono essere utilizzati in futuro per implementare le soluzioni sperimentate in laboratorio su scala di impianto.

Per quanto riguarda il sistema di adsorbimento delle frazioni solubili presenti nell'acqua di ricircolo, sono stati testati una serie di possibili adsorbenti a basso costo, e un carbone attivo. I risultati indirizzano verso l'utilizzo del carbone attivo. La scelta di questo adsorbente rispetto agli altri testati dipende fondamentalmente dalla limitata capacità di adsorbimento degli altri campioni.

In base ai risultati sperimentali ottenuti, è possibile trarre alcune conclusioni, che possono essere utilizzate per studi futuri ed per un'implementazione su scala di impianto.

La rimozione in linea della frazione solubile degli inquinanti dalle acque di lavaggio tramite adsorbimento è possibile

Tra i diversi adsorbenti testati, solo il carbone attivo commerciale ha una capacità adsorbente che possa essere ritenuta soddisfacente

Il sistema dovrebbe essere costituito da una colonna di adsorbimento inserita nel circuito di lavaggio, a valle delle pompe di rilancio. La colonna dovrebbe essere riempita di carbone attivo, di tipologia e prestazioni simili a quelle dei campioni testati, peraltro tutti di facile reperibilità sul mercato.

Una volta che il carbone attivo sarà esausto è possibile prevedere il ricircolo, in tutto o in parte, dello stesso come parte dell'alimentazione al gassificatore. A tal fine sono in corso di esecuzione le analisi relative al contenuto di acqua e al potere calorifico del carbone esausto. Tale caratterizzazione è necessaria per quantificare l'effetto sulla carica della presenza del carbone esausto, e valutare la massima quantità riciclabile all'impianto.

La dimensione di massima della colonna è in corso di valutazione: in particolare dipenderà dalla frequenza di sostituzione prevista per il letto.

La colonna sarà l'ultimo elemento del sistema integrato di rimozione dei solidi sospesi e disciolti, parzialmente realizzato, e costituito dalla sedimentazione delle frazioni pesanti nel fondo dello scrubber, dal sistema di prelievo delle frazioni leggere dalla superficie del liquido e appunto dalla colonna di adsorbimento con carbone attivo.



Inoltre, è stata compiuta una sperimentazione su processi di flocculazione del refluo proveniente dal fondo dello scrubber. I risultati mostrano che è possibile ridurre considerevolmente la quantità di solidi presenti. E' quindi possibile pensare ad un sistema che consenta di ridurre il volume di fanghi da inviare a smaltimento e contemporaneamente di riciclare parte dell'acqua, con conseguente riduzione dei consumi. A tal fine è interessante valutare le potenzialità dell'attuale sistema di trattamento acque, che potrebbe essere impiegato con modifiche minime per il trattamento dei fanghi.